



BLAISE PASCAL
PT 2021-2022

Transformations infinitésimales en thermodynamique

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	Un modèle pour les gaz : le gaz parfait	6
II.A	Équation d'état	6
II.B	Énergie interne et enthalpie, lois de Joule	6
II.C	Entropie et lois de Laplace	8
III	Un modèle pour les liquides et les solides : la phase condensée indilatable et incompressible	9
III.A	Équation d'état	9
III.B	Énergie interne et enthalpie, lois de Joule	9
III.C	Entropie	9
IV	Changements d'état	10
IV.A	Phases et transitions de phase	10
IV.B	Enthalpie massique de changement d'état	12
IV.C	Entropie massique de changement d'état	13
V	Principes de la thermodynamique	13
V.A	Premier principe pour une transformation finie ou infinitésimale	13
V.B	Premier principe en puissance	17
V.C	Second principe	20
VI	Enthalpie libre	21
VI.A	Évolutions spontanées	21
VI.B	Création d'entropie et dégradation de l'énergie	22
VI.C	Généralisation : potentiels thermodynamiques	22
VII	Identités thermodynamiques	23
VII.A	Système fermé de composition constante	23
VII.B	Système fermé de composition variable : potentiel chimique	24
VII.C	Conséquences pour les changements d'état	25

Au programme

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

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

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

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

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

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

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

Ces cinq dernières années au concours

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

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

Rappelons au préalable que la thermodynamique s'intéresse à des systèmes **macroscopiques** (ou mésoscopiques, comme nous le verrons ultérieurement). La « thermodynamique des systèmes microscopiques » 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 matières), 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 ou T , 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 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. Cependant, cette restriction aux systèmes thermoélastiques n'est pas contraignante 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.

• Équation d'état



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

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.

Exemple : la célèbre équation d'état d'un gaz parfait s'écrit $PV = nRT$... mais elle ne s'applique qu'aux gaz parfaits, et évidemment pas à un système quelconque.

• 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

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

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.

• 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, que nous retrouverons dans le chapitre sur les machines thermiques.

Illustration spectaculaire : scanner ou cliquer sur le QR code.



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

- **Modélisations usuelles**

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



Une transformation brutale peut généralement être modélisée par une adiabatique.

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

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.

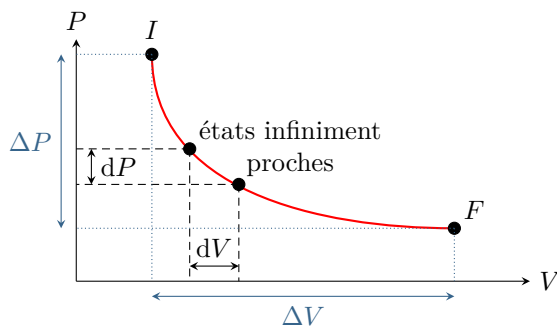
↪ intérêt d'une telle modélisation : toutes les variables d'état sont définies et connues (ou au moins potentiellement connues) tout au long de la transformation, ce qui n'est pas le cas lorsque le système est hors d'équilibre.

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 Δ .

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

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

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 2

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

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

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

Rappel sur les notations.

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

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

Espace 3

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 - Énergie interne et enthalpie, lois de Joule

• Définition générale des capacités thermiques

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

↪ la capacité thermique à volume constant C_V est définie par

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

ce qui permet d'identifier une dérivée partielle :

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

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V.$$

Espace 4

De façon analogue,

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

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P.$$

Espace 5

• Expression des capacités thermiques d'un gaz parfait

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

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

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

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

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

Espace 6

Remarque :

▷ Gaz parfait monoatomique :

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

▷ Gaz parfait diatomique (notamment l'air) :

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

• Lois de Joule

Des modélisations microscopiques (cf. cours de PTSI) permettent de montrer que l'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température, et pas des autres variables d'état.

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

$$\Delta U = \int_{IF} dU = C_V \int_{IF} dT = C_V \int_{T_I}^{T_F} dT = C_V \Delta T$$

Espace 7

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.C - Entropie et lois de Laplace

• 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 hors programme : pour un système isolé à l'équilibre thermodynamique, $S = k_B \ln \Omega$ où Ω est le nombre de microétats accessibles.

Qualitativement :

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

Espace 8

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

Espace 9

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

Espace 10

• Expression de la fonction d'état entropie d'un gaz parfait

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

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) :

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

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

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

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

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

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 11

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

III - 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.

III.A - Équation d'état

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

$$V_m = \text{cte} \text{ ou } v = \text{cte}, \text{ le volume ne dépend d'aucune variable.}$$

Espace 12

III.B - Énergie interne et enthalpie, lois de Joule

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 13

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 est la même que pour un gaz parfait, on retrouve donc les mêmes 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 également appelées **lois de Joule**.

III.C - 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 VII.

IV - Changements d'état

IV.A - Phases et transitions de phase

• Notion de phase

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

Une phase est caractérisée par une équation d'état.

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.

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 14

▷ Une phase inhomogène : *atmosphère, la pression est plus faible en altitude (et ρ aussi)*

Espace 15

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

Espace 16

▷ Une seule phase mais deux états physiques : *impossible!*

Espace 17

• 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.

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

solide

liquide

gaz

- ▷ L'état gazeux est parfois appelé **état vapeur**.
- ▷ Il existe deux modes différents de vaporisation : l'**ébullition**, où des bulles de vapeur apparaissent dans tout le volume du liquide, et l'**évaporation**, où les molécules de la phase liquide les plus proches de l'interface sont progressivement arrachées et passent dans la phase gazeuse.
- ▷ Dans la vie courante, la liquéfaction est généralement appelée **condensation** liquide, en omettant souvent l'adjectif « liquide », ce qui nécessite de parler de **condensation solide** pour éviter toute ambiguïté.

Observation expérimentale : scanner ou cliquer sur le QR code.



Sublimation et condensation (solide) du diiode.

• Diagramme de phase (P,T)

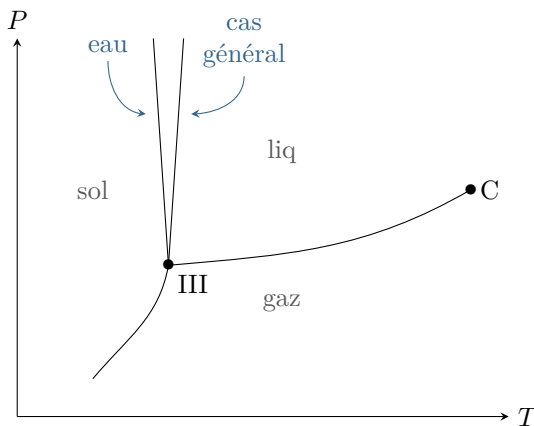


On appelle **diagramme de phase** ou **diagramme d'état** une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un corps pur en fonction de deux variables d'état intensives.

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 : ainsi, le diagramme (P,T) ne renseigne pas sur la masse volumique du fluide.

Allure du diagramme :



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

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

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 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.

Condition de coexistence : les changements d'états dans le diagramme (P,T) se traduisent par des lignes.



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

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

Espace 18

Concrètement : considérons 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_{sat} ;
- ▷ réciproquement, à P donnée, la coexistence n'est possible que pour (au plus) une seule température appelée **température de saturation** T_{sat} .

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

IV.B - Enthalpie massique de changement d'état

• Définition

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



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

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

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

Ces valeurs se déterminent à partir des tables ou diagrammes thermodynamiques. En pratique, l'enthalpie de vaporisation dépend sensiblement de la température (ou de la pression), et s'annule au point critique car les deux phases deviennent indiscernables.

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

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

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

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

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



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


Espace 19

• 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 20



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.

• Ordes de grandeur

Quelques valeurs numériques :

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

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

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

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

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



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

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

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 21

▷ Variation d'enthalpie lorsque sa température passe de 0°C à 100°C :

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

Espace 22

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

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

Espace 23



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.

IV.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

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

Bien sûr, on a de même pour la fusion

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

La démonstration utilise les identités thermodynamiques et sera faite au paragraphe VII.C.

V - Principes de la thermodynamique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

• Variation et échange

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

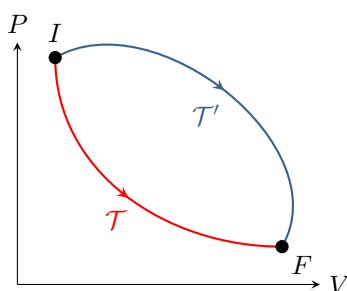
▷ De manière imagée :

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

▷ Plus formellement :

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

▷ Graphiquement, dans un diagramme de Watt :



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

Espace 24

• 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 25

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

Espace 26

▷ 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 27



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

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

• Premier principe en enthalpie

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

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

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



Espace 28

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

Exercice C3 : 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 $m = 250 \text{ g}$ d'eau), et il y ajoute un glaçon de masse $m' = 20 \text{ g}$. Le Coca 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 $\Delta_{\text{fus}}h = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

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

- ▷ Système : glaçon + Coca ;
- ▷ 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_{fus} ;
 - puis ensuite il fond en totalité ;
 - et enfin il se réchauffe de T_{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 ΔH 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

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

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

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

V.B - Premier principe en puissance

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

• Puissance mécanique

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

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

Espace 30

• Puissance ou flux thermique

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

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

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

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

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

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

Espace 31

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

Si $T_1 > T_2$ alors c'est le système \mathcal{S}_1 qui cède de l'énergie à \mathcal{S}_2 donc $\Phi_{1 \rightarrow 2} > 0$.

Espace 32

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

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

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

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

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

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

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

- **Variation infinitésimale et dérivée**

Préambule mathématique : formule de Taylor

▷ Écriture en mathématiques : h est une variable tendant vers 0, et a un réel fixé.

$$f(a+h) = f(a) + f'(a)h + o(h).$$

▷ Écriture en physique : dt est une variation infinitésimale du temps t .

$$T(t+dt) = T(t) + \frac{dT}{dt} dt + o(dt),$$

où sur cet exemple $T(t)$ désigne la température à l'instant t . Très souvent, pour ne pas dire systématiquement, le terme en o est sous-entendu et on écrit simplement

$$T(t+dt) \simeq T(t) + \frac{dT}{dt} dt.$$

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

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

Espace 33

↪ pour exprimer une différentielle avec une dérivée, tout se passe comme si on multipliait numérateur et dénominateur par dt .

Cas particulier de la loi de Joule :

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

Espace 34

- **Formulation en puissance du premier principe**

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

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

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 : 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**

Exercice C4 : 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.

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 :

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

d'où on déduit

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

- ▷ 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 :

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

Remarque : attention si l'eau se met à bouillir, car il y a changement d'état, donc nos équations (loi de Joule) ne s'appliquent plus.

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

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 37

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 créé.

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.

VI - Enthalpie libre

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

$$G = H - TS.$$

Considérons une transformation isobare isotherme et exprimons la variation d'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 $\Delta G = W_i - T S_c$

VI.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 :

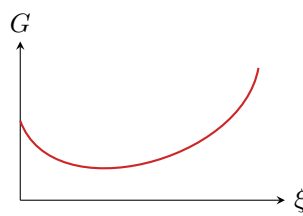
$$dG = -T \delta S_c \text{ comme } \delta S_c \geq 0, \text{ alors } dG \leq 0$$

Espace 38

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 ξ de la transformation.



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

VI.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,

$$\Delta G = W_i - T S_c = W'_i - T S'_c$$

Espace 39

Cas d'une transformation nécessitant un apport de travail :

même ΔG , mais comme $S'_c > S_c$ alors $W'_i > W_i$

Espace 40

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

Cas d'une transformation produisant un travail :

l'inégalité reste bien sûr la même, mais le travail fourni à l'extérieur est l'opposé du travail algébriquement reçu (qui est ici négatif) : on a donc $W'_{\text{fourni}} = |W'_i| < |W_i| = W_{\text{fourni}}$

Espace 41

↪ 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.

VI.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

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

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

VII - 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.

VII.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.

- **Démonstration et énoncés**

Pour la démonstration, on raisonne sur une transformation « pratique » : réversible, sans travail indiqué, telle qu'il y ait équilibre thermique et mécanique entre le système et l'extérieur dans l'état initial et final : $T = T_{\text{ext}}$ 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 42



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**

Exercice C5 : 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 ¹, 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,

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

d'où on déduit

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

↪ 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.

VII.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.

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

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

Pour tout système thermodynamique fermé de composition variable,

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

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

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

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

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

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

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

Remarque : comment retrouver le cas précédent ?

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

Espace 45

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

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

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

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

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

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

La différence tient au caractère extensif des variables fixées dans les dérivées partielles définissant μ_i .

VII.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 46

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

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

Espace 47

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

Espace 48

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

Espace 49

Généralisation :

La phase de potentiel chimique le plus élevé d'un système diphasé est consommée jusqu'à disparaître.
Le système reste diphasé si et seulement si les deux phases ont même potentiel chimique.

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

On raisonne toujours sur une transformation infinitésimale au cours de laquelle une masse dm de fluide se vaporise 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 50

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

Espace 51

▷ Identité thermodynamique :

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

ou encore $dS = dH/T$

Espace 52

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 53



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