

Chapitre 2

2nd principe de la thermodynamique

Le 1^{er} principe est un principe de de l'énergie.

Le 2nd principe est un principe d'....., il contribue à décrire les transferts thermiques entre le système et des sources extérieures au cours d'une transformation.

 **Relire la fiche thématique – Les différentielles** 

Collège (cycle 4)

- Changements d'états de la matière (solide, liquide et gaz).
- Caractériser les différents changements d'état d'un corps pur.

Seconde

- Distinguer fusion et dissolution.

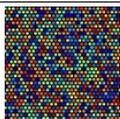
Terminale (ES)

- Déterminer l'état physique de l'eau pour T et P données sur le diagramme d'état.

Terminale (spé)

- Énergie interne d'un système incompressible.

Grandeurs physiques :

Grandeur physique	Symbole	Unité (Unité du S.I.)	Dimension	Expression
enthalpie		J (kg.m ² .s ⁻²)	ML^2T^{-2}	
enthalpie massique	 (.....)	$L^2 T^{-2}$	
entropie		J.K ⁻¹ (kg.m ² .s ⁻² .K ⁻¹)		
entropie massique		J.K ⁻¹ .kg ⁻¹ (m ² .s ⁻² .K ⁻¹)		
fraction molaire		pas d'unité	1	$x_i = \frac{\dots}{\dots}$
fraction massique		pas d'unité	1	$w_i = \frac{\dots}{\dots}$

S.I. : T : temps, L : longueur, M : masse, I : intensité, Θ : température, N : quantité de matière

I. Second principe

L'évolution a précédemment été décrite à partir du mouvement d'un piston grâce aux lois mécaniques mais cela ne permet pas de savoir si l'évolution sera réversible ou irréversible.

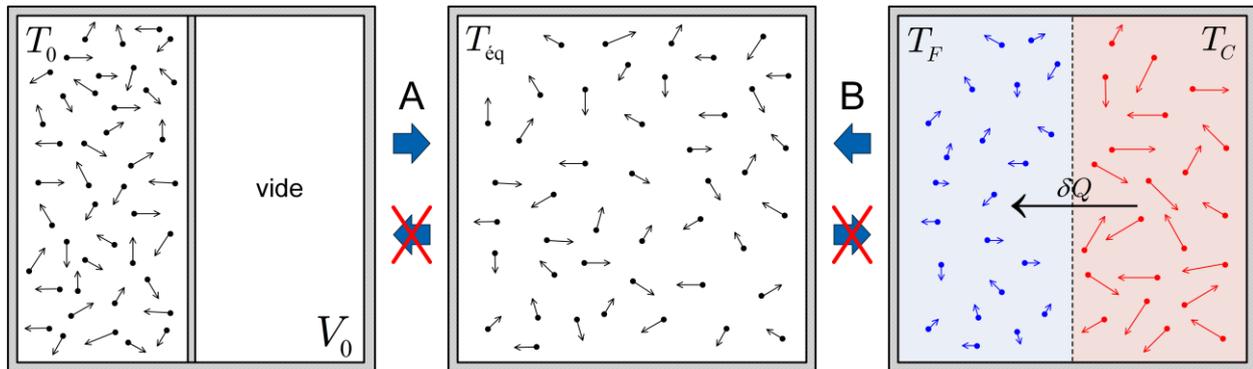
Une transformation **réversible** est

.....

Sinon, la transformation est

Les causes d'..... sont nombreuses dans les transformations réelles :

- (chute libre, équilibre des pressions, puits de potentiel)
- (fluides et solides, dissipation de l'énergie sans récupération possible)
- (n'ayant lieu spontanément que dans un seul sens)
- (une boisson bouillante en contact avec l'air ambiant qui se refroidit jusqu'à température ambiante est une transformation monotherme irréversible).



Soient 2 transformations irréversibles : A) la d'un gaz parfait d'un compartiment de volume V_0 à son double, B) le d'un volume V_0 d'un gaz froid par un gaz chaud. Le système global, **isolé**, ne peut pas

A. Entropie de Boltzmann (1877)

Ludwig Boltzmann (1844–1906) propose de décrire l'irréversibilité par au système par l'intermédiaire des positions des particules.

Cette approche statistique fait intervenir le des configurations possibles. Soit Ω l'univers *i.e.* du système où une config. peut s'écrire :

(particule1 dans V_0 à gauche, part.2 dans V_0 au milieu, part. 3 dans V_0 en bas, etc...)

$$\Omega = \{ (p1 \text{ dans } V_0 \text{ à gauche, } p2 \text{ dans } V_0 \text{ au milieu, } p3 \text{ dans } V_0 \text{ en bas, etc...}) \\ (p1 \text{ dans } V_0 \text{ à droite, } p2 \text{ dans } V_0 \text{ au milieu, } p3 \text{ dans } V_0 \text{ en bas, etc...}), (...), (...), (...), (...), etc... \}$$

On appelle W le nombre pour un volume V_0 . Dans l'état final de la transformation A, chaque particule a un volume accessible 2 fois plus grand qu'à l'état initial donc on dénombre les configurations dans V_0 auxquelles il faut rajouter les configurations dans l'autre espace V_0 auparavant inaccessible.

Le dénombrement statistique donne que le nombre de configurations dans $2V_0$ vaut

Soit S une grandeur qui, à l'état initial, $S_i = f(W)$.

Le volume est 2 fois plus grand dans l'état final donc on admet que $S_f =$

On en déduit que $f = \dots$ où f ne peut être qu'une seule fonction :
 Cela fonctionne avec le mais cela fonctionne aussi
 avec le qui n'est autre que le
 divisé par Toutes les fonctions proportionnelles à fonctionnent mais en
 thermodynamique, **l'entropie statistique** se définit par :

$S = \boxed{\dots}$ où k_B est la constante de Boltzmann en $J.K^{-1}$ déjà vue au chapitre 0 page 9

L'entropie créée notée S_{cr} lors de cette transformation vaut :

$S_{cr} = \dots$

Le système global, pourtant isolé avec travail et chaleur nuls, voit cette nouvelle grandeur
, il y a eu, *i.e.* augmentation du nombre de
 configurations accessibles au système. Puisque cette grandeur S est liée à un nombre W
 qui dépend de la taille du système, c'est donc une grandeur

 **Culture scientifique :** En théorie de l'information, on définit l'entropie de Shannon
 comme $S = \log_2(W)$ où \log_2 est le logarithme de base 2 et donc où on a choisi $\ln(2)$ à la
 place de k_B dans la définition de l'entropie. C'est la moyenne statistique de l'information
 binaire où grossièrement, 1010 contient plus d'informations que 0000 ou 1111.

B. Entropie de Clausius (1865)

Rudolf Clausius (1822–1888) propose de décrire l'irréversibilité par

Cette approche thermodynamique fait intervenir une différentielle d'entropie échangée :

$\boxed{\dots} = \frac{\delta Q}{T_{éch}}$ où δQ est la chaleur et $T_{éch}$ la

Lors de la transformation B, $T_C > T_F$, le gaz chaud va donc perdre de l'énergie sous forme
 de chaleur qui est gagné par le gaz froid. Du point de vue de la zone froide, celle-ci reçoit :
 $\delta Q_{C \rightarrow F} > 0$. Du point de vue de la zone chaude, celle-ci reçoit $\delta Q_{F \rightarrow C} < 0$.

point de vue de la zone froide

point de vue de la zone chaude

Il s'agit de la même chaleur échangée donc on pose $\delta Q = \dots$

D'après Clausius pour le gaz froid, $\delta S_F =$ (avec $T_{\text{éch}} = T_F$ car infinitésimale)

D'après Clausius pour le gaz chaud, $\delta S_C =$ (avec $T_{\text{éch}} = T_C$ car infinitésimale)

On a vu que l'entropie était une grandeur extensive, on admet qu'elle est en plus additive :

$$\delta S_{cr} = \text{car } T_C > T_F \text{ et } \delta Q > 0$$

$\delta S_{cr} > 0$ signifie que S_{cr} a au cours de cette transformation irréversible.

L'évolution S_{cr} est l'essence même du 2nd principe, lorsque la transformation est réversible, il n'y a pas de création d'entropie S_{cr} mais lorsqu'elle est irréversible, l'entropie de création S_{cr} systématiquement et donc $\delta S_{cr} > 0$.

C . Enoncé du 2nd principe

On considère la zone froide qui subit la transformation B comme système et la zone chaude comme l'extérieur du système *i.e.* tout le reste. L'ensemble système + extérieur peut toujours être contenu dans un système isolé tel que $dS_{\text{isolé}} = \delta S_{cr} > 0$ et on pose donc :

$$= \text{ et } =$$

L'entropie est supposée additive donc : $dS_{\text{isolé}} =$

Or

2nd principe de la thermodynamique pour un système fermé :

Il existe une S telle que

Sous forme intégrale, avec :

➤ transferts thermiques Q_i avec des de température T_i

➤ $S_{cr} \geq 0$ avec

$$dS = \Leftrightarrow \delta Q =$$

S'il y a équilibre à tout instant, $T_{\text{éch}} = T$

S'il y a équilibre à tout instant, $P_{\text{ext}} = P$

Transformation quelconque :

$$\delta W =$$

$$\delta Q =$$

Transformation réversible :

$$=$$

$$=$$

II . Entropie d'un gaz parfait

Soit la transformation **réversible** d'un gaz quelconque :

1^{er} principe sous forme infinitésimale : $dU =$

Cette relation appelée ne relie que des grandeurs d'état *i.e.* les d'état P, V, T qui fixent l'équilibre d'un système et les d'état U, S qui dépendent de ces variables. Les grandeurs d'état ne dépendent justement que des donc peu importe la transformation d'un état à l'autre, cette relation reste vraie.

Pour une transformation, $\delta W \neq -PdV$, $\delta Q \neq TdS$ mais $dU =$ $\quad\quad\quad$

On en déduit : $dS =$

Pour l'enthalpie, $dH =$

D'où $dH =$ (2^{ème} identité thermodynamique)

On en déduit : $dS =$

A . Variation d'entropie d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait, $PV = nRT \Leftrightarrow \frac{P}{T} = \frac{\dots\dots}{\dots}$ et 1^{ère} loi de Joule : $dU =$ donc :

$$dS = \quad\quad\quad (GP)$$

On intègre d'un état initial i à un état final f :

...

$$\Leftrightarrow \Delta S = \quad\quad\quad (1)$$

Pour un gaz parfait, $PV = nRT \Leftrightarrow \frac{V}{T} = \frac{\dots\dots}{\dots}$ et 2^{ème} loi de Joule : $dH =$ donc :

$$dS = \quad\quad\quad (GP)$$

On intègre d'un état initial i à un état final f :

...

$$\Leftrightarrow \Delta S = \quad\quad\quad (2)$$

On peut aussi passer de (1) à (2) grâce à la relation des gaz parfaits :

$$P_i V_i = nRT_i \text{ et } P_f V_f = nRT_f \text{ donc } \frac{V_f}{V_i} = \frac{T_f}{T_i} \text{ d'où :}$$

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \underbrace{\left(\dots + \dots\right)}_{C_P} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \text{ avec la relation de Mayer}$$

A l'aide de la relation des gaz parfaits, $\frac{T_f}{T_i} = \frac{P_f V_f}{P_i V_i}$, ce qui donne une 3^{ème} relation :

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{P_f V_f}{P_i V_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = C_V \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + \dots \text{ avec la relation de Mayer}$$

D'où $\Delta S =$ (3)

On notera que l'entropie S a la même unité que \dots , \dots et nR c'est-à-dire des \dots

En remplaçant C_P par γC_V : $\Delta S =$ $= C_V \left(\ln\left(\frac{\dots}{\dots}\right) + \gamma \ln\left(\frac{\dots}{\dots}\right) \right)$

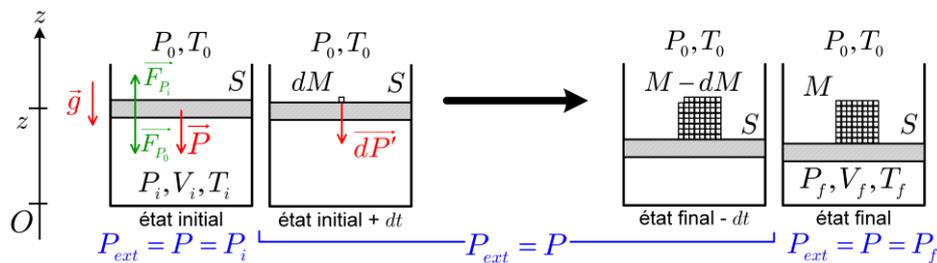
$$\Leftrightarrow \Delta S = C_V \left(\ln\left(\frac{\dots}{\dots}\right) + \ln\left(\frac{\dots}{\dots}\right) \right) \Leftrightarrow \Delta S =$$
 (4)

Ces 4 relations sont valables pour n'importe quelle transformation d'un gaz parfait.

B. Retour au problème de la masse sur piston

On reprend le problème de la masse déposée sur un piston du chapitre 0 page 16.

1. Compression isotherme réversible (2^{ème} partie)



On avait trouvé pour le travail : $W_{i \rightarrow f} =$ (transformation isotherme)

➤ 1^{ère} loi de Joule : $\Delta U = C_V \Delta T = \dots$ car $T_i = T_f = T = T_0 = cste$

➤ 1^{er} principe : $\Delta U = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f} = \dots \Leftrightarrow Q_{i \rightarrow f} =$ $=$

➤ 2nd principe : $dS =$ car la transformation est $\delta S_{cr} = 0$

En intégrant : car $S_{cr} = 0$

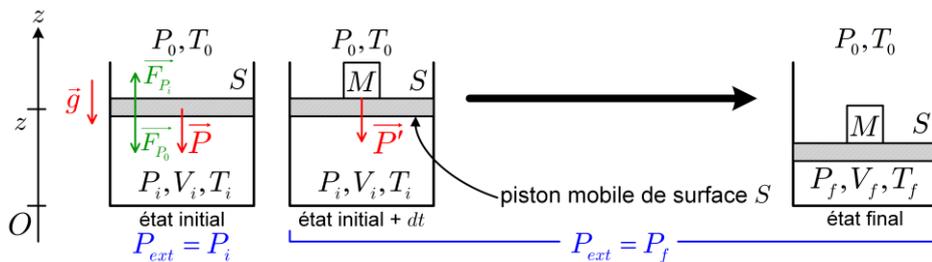
On aurait pu utiliser la relation (1) des gaz parfaits ce qui va beaucoup plus vite :

$$\Delta S = \text{car } T_i = T_f \text{ donc } \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \dots$$

Comme $V_f < V_i$, $\Delta S < 0$, le système a de l'entropie pour le donner à l'extérieur.

Salviati : Une transformation isotherme où il y a équilibre thermique à chaque instant est en fait une transformation monotherme réversible et une transformation isobare où il y a équilibre mécanique à chaque instant est en fait une transformation monobare réversible. Comme le volume est extensif contrairement à la pression et à la température qui sont intensives, une transformation isochore peut être réversible ou irréversible, ça dépend.

2. Compression monotherme irréversible (2^{ème} partie)



On avait trouvé pour le travail : $W_{i \rightarrow f} =$ car $P_{ext} = P_f = cste$ (.....)

➤ 1^{ère} loi de Joule : $\Delta U =$ = 0 car $T_i = T_f = T_0 = cste$ mais $T \neq cste$ (.....)

➤ 1^{er} principe : $\Delta U =$ = 0 \Leftrightarrow $Q_{i \rightarrow f} =$ =

➤ 2nd principe : $\Delta S = S_{éch} + S_{cr}$, on l'utilise sous forme intégrale pour trouver l'entropie créée.

Puisque l'entropie est une fonction d'état et les 2 transformations commencent au même état initial S_i et finissent au même état final S_f , la variation ΔS sera :

$$\Delta S =$$

...

...

...

On cherche à déterminer que $S_{cr} > 0$ i.e. qu'il y a bien eu

On pose $x = 1$ car $V_i > V_f$. L'entropie créée s'écrit alors : $S_{cr} =$

On constate que l'entropie créée est toujours
 en accord avec le 2nd principe. Plus la compression est
 importante et plus l'entropie créée sera

Avec les transformations isotherme et monotherme, on
 constate que les entropies d'échange S_{ech} et de création
 S_{cr} **dépendent** du chemin suivi entre l'état initial et
 l'état final tout comme et dont on indique les différentielles avec des δ .

Ce n'est pas le cas de l'entropie du système S qui est une fonction d'état et donc qui n'est
 mais à un état, c'est pourquoi sa différentielle est dS .

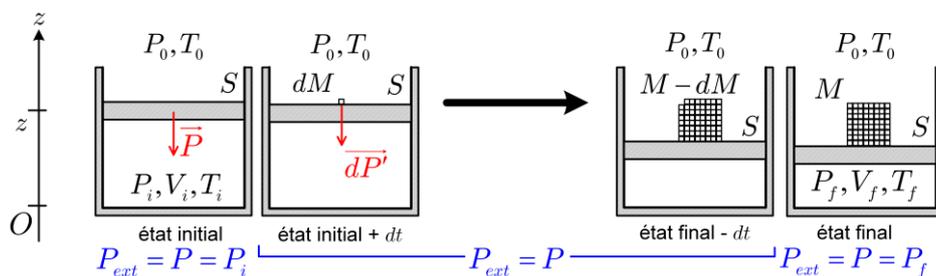
https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=flz_aSIJS0A

 **Culture scientifique :** L'entropie est une grandeur fondamentale de la physique, on
 la retrouve dans tous les domaines de la physique moderne comme par exemple en
 cosmologie pour les mini-trous noirs qui s'évaporent selon les interprétations d'une
 relation où intervient l'entropie et à laquelle a contribué Stephen Hawking (1942–2018).

C . Compression adiabatique réversible

Soit le problème de la masse sur un piston à la différence que les parois du cylindre
 complémentaire au piston sont i.e. ne laissent pas passer la chaleur.

Comme lors de la transformation isotherme, on considère que l'on ajoute des masselottes
 une à une de façon à ce que la transformation soit **réversible**.



Puisque la transformation est réversible, le piston passe par une
 donc ...=..... à chaque instant, cependant, elle n'est pas
 monobare car la pression extérieure change à cause des masselottes : ... ≠

Mécaniquement, le problème ne change pas : $P_i =$ et $P_f =$

Même si la transformation reste car $T_{ext} = T_0 = cste$, les parois empêchent l'équilibre thermique donc $T \neq T_0$ et surtout à l'état final : $T_f \neq T_0$.

➤ La transformation est adiabatique, $Q = 0$, le 1^{er} principe et la 1^{ère} loi de Joule donnent :

... (chapitre 1 page 19)

Le 1^{er} principe ne permet pas de déterminer simplement la température finale.

➤ Le 2nd principe donne : $dS =$ car monotherme $T_{ext} = T_0$

Or la transformation est donc

Et la transformation est donc

Une transformation adiabatique réversible est :

⇒

1. Loi(s) de Laplace (1816)

Pour un gaz parfait lors d'une transformation, on utilise la relation (4) :

...

Le produit se conserve, c'est la 1^{ère} loi de Laplace :

⇔

(✓ adiabatique, ✓ réversible, ✓ gaz parfait)

Tout au long de la transformation, ce produit est constant :

Un peu d'entraînement au calcul de puissance :

➤ $\frac{1}{x} = x^{-1}$, $\frac{1}{x^p} = x^{-p}$, $\sqrt{x} = x^{1/2}$, $\frac{1}{\sqrt{x}} = x^{-1/2}$, $\frac{1}{\sqrt[3]{x}} = x^{-1/3}$, $\frac{1}{\sqrt[4]{x}} = x^{-1/4}$, $\frac{1}{\sqrt[5]{x^2}} = x^{-2/5}$, $\frac{1}{\sqrt[6]{x^p}} = x^{-p/6}$

➤ $ab^p = c \Leftrightarrow a = \frac{c}{b^p} = c \cdot b^{-p}$ donc $PV^\gamma = C \Leftrightarrow P = \frac{C}{V^\gamma}$

➤ $a^q = b \Leftrightarrow a = \sqrt[q]{b} = b^{1/q}$ donc $PV^\gamma = C \Leftrightarrow V^\gamma = \frac{C}{P} \Leftrightarrow V = \left(\frac{C}{P}\right)^{1/\gamma}$

➤ $\frac{a^p}{a^q} = a^{p-q}$ donc $\frac{P}{P^\gamma} = P^{1-\gamma}$, $\frac{TV^\gamma}{V} = T \cdot V^{\gamma-1}$, $P \left(\frac{T}{P}\right)^\gamma = T^\gamma P^{1-\gamma}$

➤ $(\sqrt[q]{a})^{-p} = \left(a^{1/q}\right)^{-p} = a^{-p/q} = \frac{1}{a^{p/q}}$, $(\sqrt[q]{P})^{1-\gamma} = \left(P^{1/q}\right)^{1-\gamma} = P^{(1-\gamma)/q}$, $\frac{\sqrt[q]{P}}{P} = P^{1/q} P^{-1} = P^{1/q-1} = P^{-q/q+1} = P^{1-q/q}$

➤ $a^p b^q = c \Leftrightarrow a^p = \frac{c}{b^q} \Leftrightarrow a = c^{1/p} \cdot b^{-q/p}$, $T^\gamma P^{1-\gamma} = C \Leftrightarrow T^\gamma = \frac{C}{P^{1-\gamma}} \Leftrightarrow T = C^{1/\gamma} P^{(1-\gamma)/\gamma}$

La relation des gaz parfaits donne : $PV = nRT \Leftrightarrow P = \dots \Leftrightarrow V = \dots$

➤ $PV^\gamma = \dots \quad V^\gamma = cste \Leftrightarrow \dots = \frac{cste}{nR} \Leftrightarrow \dots$ (2^{ème} loi)

➤ $PV^\gamma = P \left(\dots \right)^\gamma = cste \Leftrightarrow \dots = \frac{cste}{(nR)^\gamma} \Leftrightarrow \dots$ (3^{ème} loi)

2. Résolution du problème

On peut retrouver l'expression du travail par calcul direct en utilisant la loi de Laplace :

...
...
...

On applique la 3^{ème} loi de Laplace :

$T_i = T_0, \frac{P_f}{P_i} = \dots$ (bas de la page 8) donc $T_f = \dots$

➤ A.N. : $P_0 = 1,01 \text{ bar}, g = 9,81 \text{ m.s}^{-1}, M = 100 \text{ g} \gg m, S = 20,0 \text{ mm}^2, T_0 = 300 \text{ K}, \gamma = 1,4$ (air)

Pour l'air, $\gamma = \dots \Rightarrow \frac{1-\gamma}{\gamma} = -\dots$, en inversant : $T_f \approx \dots$

La température a bien lors de cette transformation sans transfert thermique.

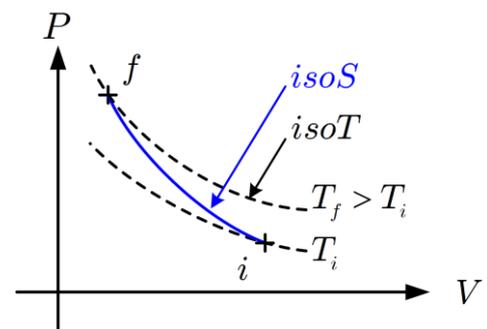
➤ Allure d'une isentropique dans le diagramme de Watt :

L'équation d'une **isentropique** est de la forme :

\dots où $\gamma > 1$.

L'équation d'une **isotherme** est de la forme :

...



Ces deux transformations ont des allures d'**hyperboles** sur le diagramme de Watt à la différence près qu'une adiabatique réversible décroît plus rapidement et la température est modifiée contrairement à une isotherme où la température est constante.

III . Phase condensée incompressible indilatable

La pression interne P d'un solide est mal définie car aucune entité chimique n'est libre et le solide est rarement contenu dans un récipient donc

A . Coefficients thermoélastiques

Soit le α la grandeur qui évalue l'augmentation relative du volume V en fonction de la température T à pression constante $P = cste$.

$$\alpha =$$

Pour un gaz parfait, $PV = nRT \Leftrightarrow V =$ donc $\alpha_{GP} =$

Comme α est, le gaz parfait se dilate plus facilement à basses températures qu'à hautes températures. *Application numérique à 20°C sous 1 bar :*

gaz parfait	eau	acier
-------------	-----	-------

Les solides et les liquides se beaucoup plus difficilement que les gaz.

Une phase condensée considérée comme

Soit le κ_T ("kappa") la grandeur qui évalue l'augmentation relative de V en fonction de P à température constante $T = cste$.

$$\kappa_T =$$

Le signe – permet à κ d'être positif car physiquement, si $P \nearrow$ alors $V \searrow$ et inversement.

Pour un gaz parfait, $PV = nRT \Leftrightarrow V =$ donc $\kappa_{GP} =$

Comme κ est, le gaz parfait se détend plus facilement à basses pressions qu'à hautes pressions. *Application numérique à 20°C sous 1 bar :*

gaz parfait	eau	acier
-------------	-----	-------

Les solides et les liquides se plus difficilement que les gaz.

Une phase condensée considérée comme

Pour la plupart des solides et des liquides, il est difficile de les dilater, de les contracter, de les comprimer ou de les détendre, leurs volumes varient peu contrairement aux gaz.

Le modèle de la est défini par :

B. Enthalpie et entropie

On généralise certaines relations déjà vues au chapitre 1 pour décrire le modèle.

Relation de Mayer généralisée :

$$C_P = C_V +$$

Pour le gaz parfait, $P = \frac{nRT}{V} \Leftrightarrow V = \frac{nRT}{P}$

Donc $C_P = C_V$

C'est bien la relation chapitre 1 page 15.

Pour $V = cste$,

Définition de l'enthalpie généralisée :

$$H = U -$$

L'identité thermodynamique donne :

$$dU = TdS - PdV \text{ et on peut écrire :}$$

$$dU =$$

(Chapitre IV Mécanique page 7)

Par identification, donc :

$$H = U +$$

Comme toute fonction de 2 variables : $dU =$

Par définition de $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$, et pour $V \approx cste$, $dV \approx 0$ donc $dU \approx C_V dT \Leftrightarrow$

Cela signifie que pour une phase condensée, C_V est la dérivée simple de U donc U ne dépend que de T et C_V aussi telles que $dU \approx C_V dT$ ($df(x) = f'(x)dx$).

Puisque $U \approx U(T)$ alors $\frac{\partial U}{\partial V} \approx 0$ et d'après la définition générale de l'enthalpie, $\boxed{H \approx U}$.

Le 1^{er} principe donne aussi : $dU = \delta Q + \delta W =$ car $dV \approx 0$ puisque $V \approx cste$

Donc

La loi de Dulong-Petit montre qu'à T ambient, $C \approx cste = 3R$ où $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Sous forme intégrale, (calorimétrie à T ambient)

 **Culture scientifique** : Il existe d'autres modèles comme celui d'Einstein ou de Debye pour décrire la capacité thermique que l'on note C_P ou juste C . Dans le modèle de Debye, $C \propto T^3$ à basses températures, $\delta Q = C(T)dT$, on ne peut pas intégrer aussi facilement.

Ordres de grandeur : eau liquide à 20°C sous 1 bar :

glace à -20°C sous 1 atm : $c_p \approx 1,95 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Pour la plupart des **liquides**, la capacité thermique massique va de ... à ... $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour la plupart des **solides**, la capacité thermique massique va de à ... $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

On a vu que $dU = CdT$ mais on a vu aussi que $dU = TdS - PdV = TdS$ car $dV = 0, V = \text{cste}$.

Donc A condition que $C = \text{cste}$,

\Leftrightarrow (phase condensée)

où C, C_m, c sont respectivement les capacités thermiques générale,,

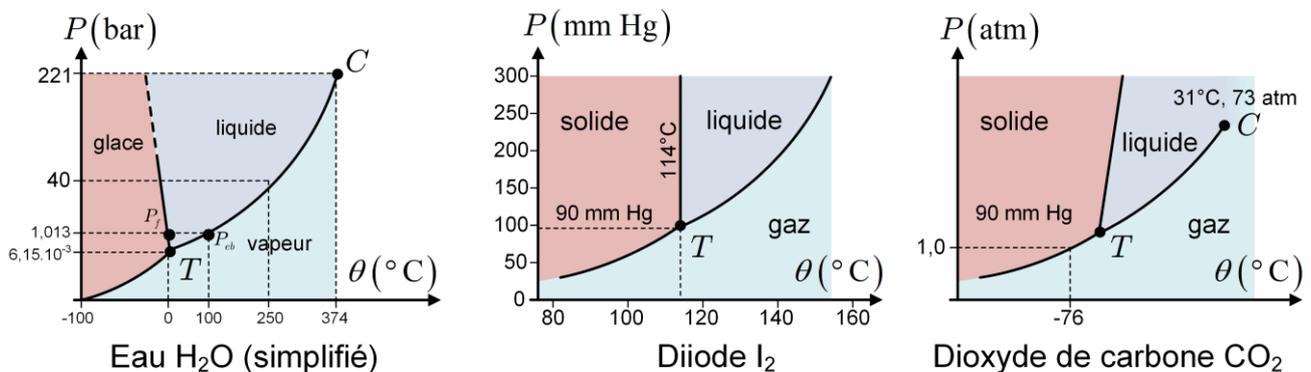
modèle	énergie interne	enthalpie	entropie
gaz parfait $PV = nRT$	$\Delta U =$	$\Delta H =$	
phase condensée $V = \text{cste}$			

IV . Corps pur diphasé en équilibre

On s'intéresse dans cette partie aux diagrammes de phase qui sont les diagrammes PT et aux diagrammes de Clapeyron qui sont les diagrammes Pv .

A . Diagramme PT d'un corps pur

Les diagrammes de phase expérimentaux de corps purs ont des allures similaires :



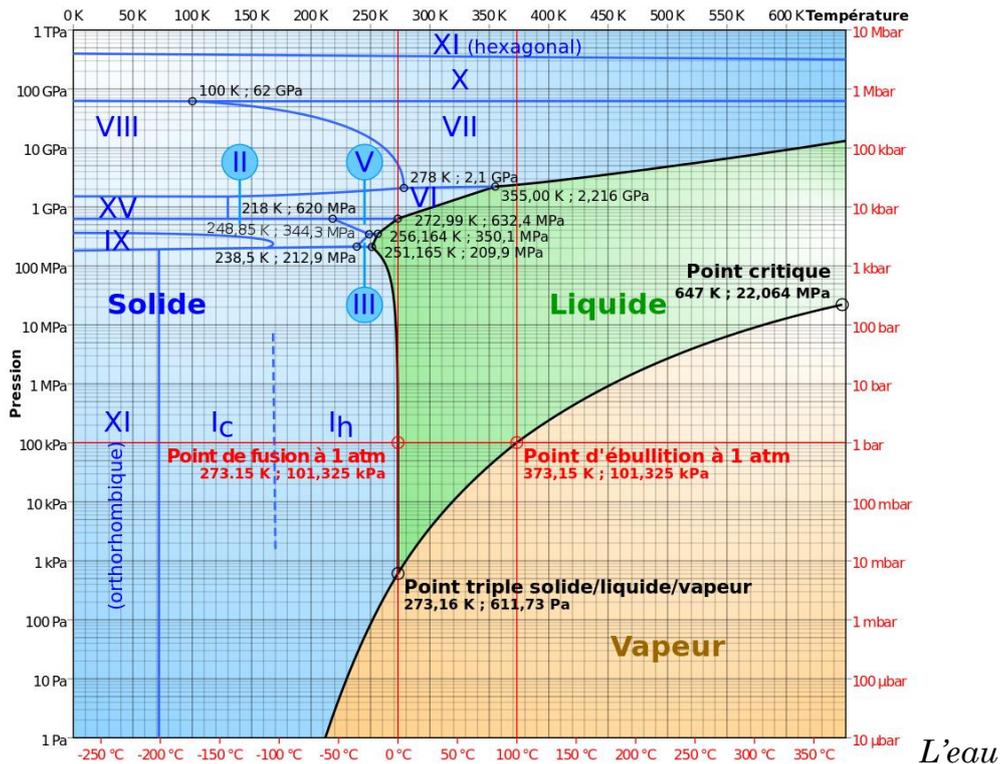
1 . Evolution selon P et T

L'eau est sur Terre car $P = 1,01325 \text{ bar}, \theta = 20^\circ\text{C}$, elle est sur Mars car $P = 0,00636 \text{ bar}, \theta = -60^\circ\text{C}$, et sur Vénus car $P = 93 \text{ bars}, \theta = 460^\circ\text{C}$, elle se liquéfie autour de 300°C sous cette pression écrasante.

Le **point triple** T est : l'eau est solide, liquide et gaz en même temps au point $\theta_T = 0,01^\circ\text{C}$, $P_T = 0,006 \text{ bar}$.

Le **point critique** C est
, elles se mélangent et ne forment plus qu'..... : le fluide hypercritique, ce n'est ni un gaz, ni un liquide, c'est un état à part entière, entre les deux.

Chaque corps pur ou espèce chimique peut se trouver sous différentes phases, possède ses propres point triple et critique à des valeurs de pression et de température différentes.



Dans l'état solide, il existe souvent plusieurs structures cristallines possibles *i.e.* plusieurs arrangements géométriques des entités chimiques, il existe donc plusieurs
, on parle de Actuellement (2021), il existe 19 variétés allotropiques pour la glace : phase hexagonal (Ih), phase cubique (Ic), etc...

2. Transition de phase

Une **transition de phase** est

Salviati : On peut changer de phase sans changer d'état, c'est le cas de la glace lorsqu'elle se réorganise de Ih à Ic, elle reste solide mais change de phase, c'est une transition **allotropique**. Le changement d'état est un cas particulier d'une transition de phase.

On considère de la carboglace à -100°C qu'on laisse réchauffer à pression atmosphérique. La carboglace est du
 sous forme solide. Elle est utilisée pour créer des effets de fumée dans les spectacles ou pour refroidir les cocktails dans les bars.



Comme la pression atmosphérique est à la pression du point triple $P_T = 5,1 \text{ atm}$, la carboglace va naturellement absorber de l'énergie du milieu ambiant par transfert thermique Q pour augmenter sa température et retrouver son état naturel de :



L'état initial est défini par le point M . La température de la carboglace augmente jusqu'au point S à $\theta = -78,5^\circ\text{C}$ où elle change d'état et devient gaz, c'est une sublimation.

A droite, on constate que sur le segment SG , la température est *i.e.* la température ne varie pas pendant l'....., c'est un

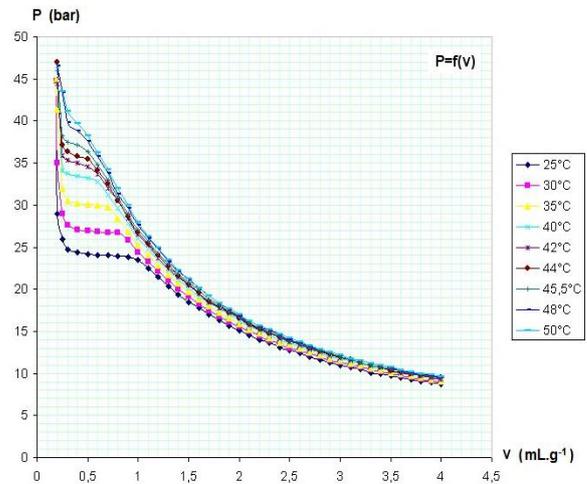
L'énergie fournie ne sert plus à augmenter la température mais de la carboglace en CO_2 gaz, en particulier, elle sert à de Van der Waals dans le solide qui sont ici des interactions de (apolaire/apolaire). Enfin, le gaz CO_2 atteint un **équilibre thermique** avec le milieu extérieur à l'état final M' .

- Lorsqu'un corps pur est sous une phase, cela correspond à une **zone** du diagramme PT dont on peut modifier P ou T librement sans changer d'état. Pour fixer l'équilibre thermodynamique, il faut donc fixer ces 2 variables, P et T .
- Lorsqu'un corps pur est sous 2 phases, on parle de, cela correspond à une **courbe** de saturation du diagramme PT . On peut faire varier P ou T mais si l'un des deux est fixé, l'autre le sera aussi. Il suffit de fixer une variable pour fixer l'équilibre.
- Lorsqu'un corps pur est au point triple, le mélange est Comme il s'agit d'un point unique du diagramme PT , la pression et la température sont fixés à des valeurs précises pour maintenir les 3 phases en équilibre.

mélange	diagramme PT	variables à fixer	nombre de variables
monophasé			

B. Diagramme Pv liquide/gaz

Le **diagramme de Clapeyron (1834)** ou diagramme Pv consiste à tracer la pression P en fonction du volume massique $v = V/m$ (en dans le Système International).
Ci-contre, l'allure du diagramme expérimental pour l'hexafluorure de soufre SF_6 :



Il s'agit d'un (**Andrews, 1863**) *i.e.* un ensemble de courbes qui décrit l'évolution du gaz à une température fixée.

Le réseau d'isothermes va de°C à°C.

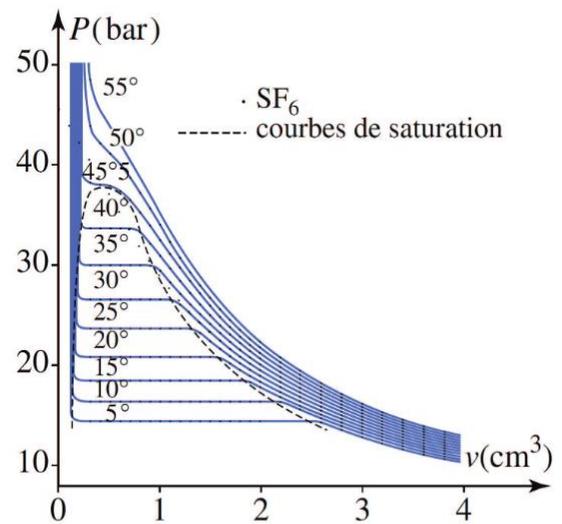
A température fixée, en choisissant l'une des isothermes, lorsqu'on diminue le volume, la pression, on parle de **compression** du gaz.

De même, lorsqu'on augmente le volume, la pression diminue, on parle de du gaz. L'abscisse v est le **volume massique** en $cm^3.g^{-1}$ ou $dm^3.kg^{-1}$.

1. Etudes des zones du diagramme

Chaque isotherme d'Andrews possède 3 parties :

- une zone de haute pression pratiquement, pour des volumes faibles mais constants, c'est la zone de la **phase**,
- une zone de faible pression avec une allure, pour des volumes élevés, c'est la zone du gaz (gaz parfait, bas de la page 10),
- une zone intermédiaire, presque, où P est constant lorsque T est fixée, c'est la zone du



➤ La zone de haute pression possède une *i.e.* un coefficient directeur de la tangente à la courbe En un point d'une isotherme d'Andrews :

$$\frac{dP}{dv} \rightarrow \text{or } m = \text{cste}, v = \frac{V}{m} \Rightarrow dv = \frac{dV}{m} \text{ donc}$$

On rappelle que $\kappa_T =$

Un coefficient de compressibilité isotherme est cohérent avec le modèle de la phase condensée incompressible indilatable, cette zone est bien celle du

➤ La zone intermédiaire est donc une zone où SF_6 est sous deux phases. En effet, il s'agit d'une zone d'**équilibre liquide/vapeur** car étant sur une isotherme, la température constante car la pente est pratiquement horizontale :

$$\frac{dP}{dv} \approx 0 \quad \Rightarrow dP \approx 0 \quad \Rightarrow P \approx cste \quad \text{La transformation est}$$

En reliant les points initiaux L et en reliant les points finaux G de la zone de chaque isotherme où la pente est **horizontale**, on trace une nouvelle courbe appelée **courbe de** qui a une forme de cloche et qui délimite la zone d'équilibre liquide/vapeur. A gauche de cette zone, se trouve la zone du liquide ($V \approx cste$) et à droite de cette zone, se trouve la zone du gaz (hyperbole). Il n'existe pas d'équation pour décrire cette courbe.

Plus la température est élevée, plus le segment **isobare** LG est petit jusqu'à ce que les points L et G C pour une température **critique** T_C . Au-delà de l'isotherme passant par C , il n'y a plus de de vaporisation car il n'y a plus qu'..... : le **fluide hypercritique** ou **supercritique** ou **surcritique**.

On s'intéresse à **une seule isotherme d'Andrews** à la température T_1 .

La pression d'équilibre liquide/vapeur qui correspond à T_1 notée P_{sat1} s'appelle aussi la ou car on fait référence à l'enceinte qui est saturée en gaz au-dessus de son liquide.

Soit un point de l'isotherme où l'état est **liquide**. En diminuant la pression du liquide ou en augmentant le volume, on arrive au point L où la de gaz se forme : les points L jusqu'au point C forment ce qu'on appelle

Soit un point de l'isotherme où l'état est **gazeux**. En augmentant la pression du gaz ou en diminuant le volume, on arrive au point G où la de liquide se forme : les points G jusqu'au point C forment ce qu'on appelle

Salviati : La courbe d'ébullition est proche de la zone liquide et celle de rosée proche du gaz, c'est en quelque sorte inversé car on s'intéresse à l'apparition d'une bulle ou d'une goutte, attention donc à ne pas tomber dans le piège.

2. Composition d'un mélange diphasé

Soit un point M sur le segment LG pour une isotherme donnée.

Objectif : Déterminer la proportion de gaz et la proportion de liquide pour une masse m .

Soit $m_\ell(M)$ la masse de liquide et $m_g(M)$ la masse de gaz au point M :

(conservation de la masse)

Si M se déplace sur LG , la masse totale, par contre, m_ℓ et m_g évoluent, plus on est proche de L , plus il y a de liquide, plus on est proche de G , plus il y a de gaz.

On introduit les **fractions massiques** (proportions) de liquide et de gaz au point M :

...

De même, les volumes de liquide $V_\ell(M)$ et de gaz $V_g(M)$ au point M seront tels que :

$$\boxed{}$$

Soit $v(M)$ le titre massique au point M : $v(M) =$

Si M se déplace sur le segment, le **volume total** $V(M)$ car $v(M)$ varie.

Soit $v_\ell = v(L)$ le titre en liquide au point L et $v_g = v(G)$ le titre en gaz au point G .

Ces grandeurs sont pour une isotherme donnée, liés à une équation d'état.

➤ Au point L , il n'y a que du liquide donc {

➤ Au point G , il n'y a que du gaz donc {

➤ Au point M , $\begin{cases} V_\ell(M) = \\ V_g(M) = \end{cases}$ car v_ℓ et v_g sont **invariants** par déplacement de M .

Comme $w_\ell = 1 - w_g$, $v =$

D'après les abscisses sur le segment d'isotherme : $LM =$, $MG =$, $LG =$

D'où $w_g =$

Comme il s'agit d'un rapport, à condition que le diagramme ne soit pas qu'une allure et qu'il respecte l'échelle, on peut déterminer les proportions avec une simple

Exemple du graphique précédent : $w_g = \frac{\dots\dots}{\dots\dots} \approx$, $w_\ell = \frac{\dots\dots}{\dots\dots} \approx$

A $T = T_1$, le mélange contient% de liquide et% de gaz, c'est cohérent avec le fait que le point M soit

En faisant le rapport : $\frac{w_g}{w_\ell} =$ (valeurs algébriques) donc

\Leftrightarrow (règle ou théorème des moments)

Salviati : On trouve très souvent la notation x pour les fractions massiques et on trouve aussi la notation du point V pour "vapeur" au lieu du point G pour "gaz". Cette relation est à rapprocher d'une relation barycentrique $\ell \overrightarrow{LM} + g \overrightarrow{GM} = \vec{0}$, M étant le barycentre des points L et G , analogie avec le chapitre I Mécanique page 3 : $m_T \overrightarrow{GT} + m_L \overrightarrow{GL} = \vec{0}$.

Si on augmente la température en gardant le volume constant V donc un titre massique constant v , alors la proportion de liquide par rapport au gaz va car le point M se rapproche du point L i.e. le segment LM L

C . Enthalpie et entropie

On considère la transition de phase d'un corps pur : de l'eau liquide à la vapeur d'eau. La vaporisation a lieu à **température constante** ($\theta_{vap} = 100^\circ C$) et à **pression constante** ($P \approx 10^5$ Pa) donc c'est une transformation

Il est nécessaire d'apporter une énergie désordonnée ou transfert thermique au système notée $Q_{\ell \rightarrow g} = \mathcal{L}_{vap}$ qui va permettre de rompre

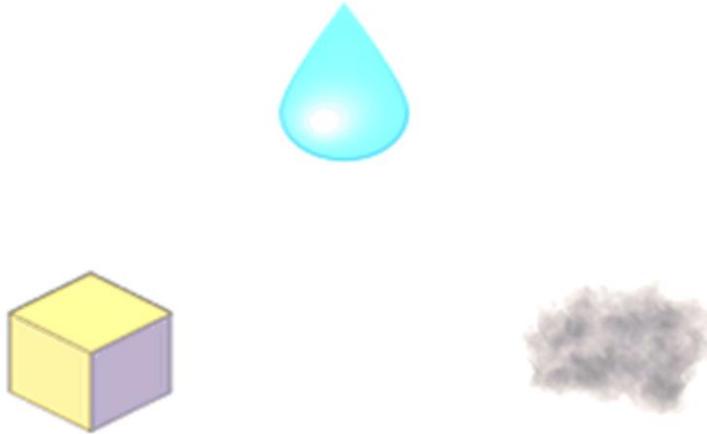
1. Enthalpie de transition de phase

Pour une transfo. **isobare**, le 1^{er} principe donne avec $\Delta H_{\ell \rightarrow g} = H_g - H_\ell$

où H_g, H_ℓ sont respectivement les enthalpies de la vapeur d'eau et de l'eau liquide

Par identification, où $\mathcal{L}_{vap} = -\mathcal{L}_{liq}$ est la **chaleur latente** de vaporisation.

Très souvent, on exprime les grandeurs sous leur forme massique :



Du solide au liquide, du solide au gaz ou du liquide au gaz, la chaleur latente est **positive** car il faut de l'énergie pour casser les liaisons intermoléculaires mais $L_{sub} \neq L_{fus} + L_{vap}$.

De manière générale, pour une transition d'une phase 1 à une phase 2 :

(forme générale)

où \mathcal{L}_{12} est la ou **enthalpie de transition de phase 1 → 2**.

(forme massique)

où L_{12} est la pour la transition de phase 1 → 2.

Transformation isobare (pression atmosphérique) d'une masse m d'eau de 20°C à 200°C :

➤ Il faut d'abord apporter de la chaleur à l'eau liquide pour l'amener à 100°C :

et $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

➤ Il faut ensuite apporter de la chaleur pour la transformer en vapeur d'eau :

où $L_{liq} = -2260 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et $T = cste = 100^\circ\text{C}$

➤ Il faut enfin apporter de la chaleur à la vapeur d'eau pour l'amener à 200°C :

avec $\Delta T' = \Delta \theta' = 100 \text{ K}$ et $c_p = 1,41 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1} \neq c_v$

➤ D'après l'extensivité de l'enthalpie, la chaleur nécessaire est donc :

$\Delta H_{20 \rightarrow 200} =$ A.N. pour $m = 1 \text{ kg}$ d'eau : $\Delta H_{20 \rightarrow 200} =$

2. Entropie de transition de phase

L'eau liquide se vaporise et inversement, la vapeur d'eau peut se liquéfier donc une transition de phase est aussi une transformation

Une transition de phase est, et

Le 2nd principe donne : $\Delta S_{\ell \rightarrow g} =$

La transition de phase est donc $S_{cr} = \dots$ et isotherme : $S_{\text{éch}} =$

où T_{vap} est la température d'ébullition (pour l'eau, $T_{vap} = 373 \text{ K}$)

On a vu précédemment que $\Delta H_{\ell \rightarrow g} =$ donc

De manière générale, pour la transition 1 \rightarrow 2 : (forme générale)

(forme massique où s est l'entropie massique)

⚠ Les relations directes entre entropie et enthalpie sont : $S \neq \frac{H}{T}$, $s \neq \frac{h}{T}$ **⚠**

Transformation isobare à pression atmosphérique d'une masse m d'eau de 20°C à 200°C :
L'entropie est aussi une grandeur extensive et avec toutes les températures en K :

...

Application numérique pour m = 1 kg d'eau :

$$c_{eau} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}, L_{vap} = 2260 \text{ kJ.kg}^{-1}, c_p = 1,41 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}, \Delta S_{20 \rightarrow 200} =$$

On remarque que $\Delta s_{s \rightarrow \ell} =$ > 0 ; $\Delta s_{\ell \rightarrow g} =$ > 0 ; $\Delta s_{s \rightarrow g} =$ > 0

avec $L_{fus}, L_{vap}, L_{sub} > 0$: chaleurs latentes massiques **positives** car il faut

On en déduit que $s_{\ell} - s_s \geq 0 \Leftrightarrow s_{\ell} \geq s_s$ et de même, et donc :

.....

Pour un corps pur donné, l'entropie lorsqu'on passe d'une phase condensée et ordonnée comme le solide à une phase moins condensée voire désordonnée comme le gaz.

L'entropie est donc une grandeur
Plus un système est désordonné,

Salviati : Il faut se méfier des désignations et des notations dans les exercices.

Le **titre** massique peut désigner la **fraction** massique w mais il peut s'agir aussi du **volume** massique v ou même de la **concentration** massique C_m en chimie.

La notation ℓ_{12} est parfois utilisée pour la chaleur massique ou molaire au lieu de L_{12} .

Table des matières

I . Second principe	1
A . Entropie de Boltzmann (1877)	2
B . Entropie de Clausius (1865)	3
C . Enoncé du 2 nd principe	4
II . Entropie d'un gaz parfait	5
A . Variation d'entropie d'un gaz parfait	5
B . Retour au problème de la masse sur piston	6
1 . Compression isotherme réversible (2 ^{ème} partie)	6
2 . Compression monotherme irréversible (2 ^{ème} partie)	7
C . Compression adiabatique réversible	8
1 . Loi(s) de Laplace (1816)	9
2 . Résolution du problème	10
III . Phase condensée incompressible indilatable	11
A . Coefficients thermoélastiques	11
B . Enthalpie et entropie	12
IV . Corps pur diphasé en équilibre	13
A . Diagramme PT d'un corps pur	13
1 . Evolution selon P et T	13
2 . Transition de phase	14
B . Diagramme Pv liquide/gaz	16
1 . Etudes des zones du diagramme	16
2 . Composition d'un mélange diphasé	18
C . Enthalpie et entropie	19
1 . Enthalpie de transition de phase	20
2 . Entropie de transition de phase	21
Table des matières	22