

# Thermodynamique, les principes

Nous allons reprendre l'étude de la Thermodynamique de première année. L'étude des machines thermiques nécessite de savoir effectuer des bilans énergétiques mais aussi des bilans entropiques. Comme nous le rappellerons, l'énergie et l'entropie sont des grandeurs extensives. Nous devons commencer par étudier, de façon générale, l'écriture du bilan d'une grandeur extensive et cela aussi bien au niveau global qu'au niveau local. La maîtrise de la réalisation de ces bilans est indispensable.

## 1 Évolution d'une grandeur extensive

### 1.1 Extensif ou intensif

On distingue deux types de grandeurs : les grandeurs extensives et les grandeurs intensives. Lorsqu'on cherche à étudier un problème en Physique ou en Chimie, ces grandeurs vont devenir des paramètres du problème. On parle alors aussi bien de grandeur extensive que de paramètre extensif (ou bien intensif). Il faut commencer par donner leur définition. Considérons un système  $\Sigma_1$  caractérisé par le paramètre  $X_1$  ainsi qu'un système  $\Sigma_2$  caractérisé par la valeur  $X_2$  du même paramètre  $X$  qui avait pour valeur  $X_1$  dans le cas du système  $\Sigma_1$ . Réunissons par la pensée ces deux systèmes  $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$  :  $X$  sera un paramètre extensif si la valeur de  $X$  pour la réunion de  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  correspond à la somme de  $X_1$  et de  $X_2$  :

$$\text{Extensif : } X_{\Sigma} = X_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} = X_{\Sigma_1} + X_{\Sigma_2} = X_1 + X_2$$

Il reste maintenant à dire que les grandeurs intensives sont celles qui n'évoluent pas comme la quantité de matière :

$$\text{Intensif : } X_{\Sigma} = X_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} \neq X_{\Sigma_1} + X_{\Sigma_2}$$

Sans exemple, cette définition par la négative peut être mal comprise.

Il n'est pas possible de parler de pression et de température pour un système si ces valeurs évoluent à l'intérieur du système. En fait il faudra donner une carte descriptive des pressions et des températures. D'une façon générale, ce sont les écarts entre les valeurs des paramètres intensifs qui vont être les moteurs des évolutions au sein des systèmes<sup>1</sup>. A contrario, on aura un état d'équilibre si les valeurs des paramètres intensifs sont les mêmes.

## 1.2 Construction d'une grandeur intensive

En dehors de la pression et de la température, on obtient par construction de très nombreux paramètres intensifs. La construction consiste à former le rapport de deux paramètres extensifs. La masse volumique  $\mu = \frac{dm}{dV}$  est le rapport d'une masse sur un volume. Elle entre bien dans le cadre des paramètres intensifs. Elle a une valeur locale. Dans un mélange d'eau et d'huile, on ne pourra pas définir une masse volumique pour l'ensemble puisque, en général, ces deux fluides ne se mélangeront pas pour former un milieu homogène. Le rapport d'une masse sur une surface  $\sigma = \frac{dm}{dS}$  ou masse surfacique est aussi un paramètre intensif. On peut constituer ainsi de nombreux paramètres intensifs : la concentration comme le rapport de la quantité de matière et du volume  $c = \frac{dn}{dV}$ , concentration que vous avez souvent utilisée dans le cadre d'une solution homogène sous la forme  $c = \frac{n}{V}$ . La charge volumique est aussi un paramètre intensif  $\rho = \frac{dq}{dV}$ . Nous terminerons en revenant sur la notion de pression qui est le rapport d'une force sur une surface  $p = \frac{dF}{dS}$ , nous verrons plus loin une définition plus officielle de la pression.

## 1.3 Approche différentielle

En première année, le programme ne proposait pas d'étudier les variations infinitésimales de l'énergie interne  $U$  d'un système. Il est nécessaire de le faire en seconde année. Soit  $F$  une fonction de plusieurs variables  $F(x, y, z)$ . L'expression de la différentielle  $dF$  de la fonction  $F$  qui représente la variation de  $F$  entre sa valeur pour les paramètres  $x, y$  et  $z$  et sa valeur pour  $x + dx, y + dy$  et  $z + dz$  s'écrit :

$$dF = F(x + dx, y + dy, z + dz) - F(x, y, z) = \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{y,z} dx + \left. \frac{\partial F}{\partial y} \right|_{x,z} dy + \left. \frac{\partial F}{\partial z} \right|_{x,y} dz$$

La fonction énergie interne peut être présentée comme fonction d'un certain nombre de variables d'état décrivant le système. On peut très bien n'accorder aucune importance au choix des variables indépendantes

---

1. Des forces extérieures sont, elles aussi, à l'origine des évolutions des systèmes. Il ne faut pas l'oublier : l'équilibre général résultera de l'ensemble des causes internes et externes.

mais dans la construction théorique de la Thermodynamique, certains choix ont été réfléchis pour faciliter l'étude de l'évolution des systèmes. Ainsi, les variables naturelles de l'énergie interne sont la température  $T$ , le volume  $V$  et la quantité de matière  $n$ . On écrira par exemple que  $U = U(T, V, n)$ . Ainsi, il est possible d'écrire l'expression différentielle de  $U$  sous la forme :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,n} dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,n} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{T,V} dn$$

Une telle expression permet, par exemple, d'identifier une grandeur fréquemment rencontrée en première année. La capacité thermique à volume constant est :

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

En première année, vous avez rencontré quelques expressions de l'énergie interne d'un système modélisé par un gaz parfait. Si le gaz était monoatomique comme par exemple l'hélium He, on avait  $U = \frac{3}{2}nRT$ . Si le gaz était diatomique comme O<sub>2</sub>, l'énergie interne était  $U = \frac{5}{2}nRT$ . Ces deux expressions sont valables pour un système comportant  $n$  moles. Pour le gaz parfait, on obtient donc bien les expressions classiques de la capacité thermique à volume constant :

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad \text{ou} \quad \frac{5}{2}nR$$

## 1.4 Identité thermodynamique

La mise en place en Thermodynamique des fonctions d'états énergie interne  $U$  et entropie  $S$  a amené à l'écriture d'une relation différentielle entre ces deux quantités. Cette relation différentielle - toujours utilisable - est ici proposée dans le contexte d'un système où la quantité de matière  $n$  ne change pas :  $dn = 0$ . Elle porte le nom d'*identité thermodynamique* :

$$dU = T dS - p dV$$

On peut donc considérer que l'énergie interne est une fonction de  $S$  et de  $V$  et écrire  $U = U(S, V)$ . Dans ces conditions, l'expression différentielle de  $U$  est :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV$$

La comparaison des deux expressions de l'expression différentielle de l'énergie interne  $U$  permet d'obtenir, en fait, la définition de la température et de la pression :

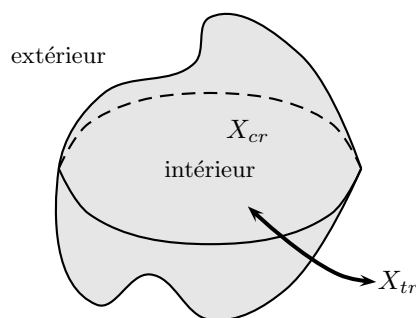
$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \quad \text{et} \quad p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$$

Ces expressions de la température et de la pression sont très importantes dans le cadre de la construction théorique de la Thermodynamique mais, en ce qui nous concerne, elles sont peu utiles sur le plan pratique dans l'étude des applications que nous devons effectuer. On notera toutefois que la température et la pression telles qu'on vient de les définir s'identifient aux grandeurs mesurées par un thermomètre et par un manomètre. De plus, on peut constater que  $T$  et  $p$  illustrent la construction des paramètres intensifs que nous avons évoquée avant comme rapport de deux paramètres extensifs : énergie interne  $U$  et entropie  $S$  pour la température et énergie interne  $U$  et volume  $V$  pour la pression.

## 1.5 Bilan d'une grandeur extensive

Pour effectuer un bilan, il faut déjà clairement identifier le système sur lequel on raisonne. Ce système est défini par une frontière qui sépare son intérieur de l'extérieur. Nous voyons sur le schéma de la figure 1 le système  $\Sigma$ , son intérieur en gris et l'extérieur en blanc.  $X$  est la grandeur extensive dont on souhaite faire le bilan.

Cela n'a l'air de rien mais définir un système, c'est établir une frontière. Cette frontière nous permet d'envisager deux types de phénomènes : ceux qui se produisent à l'intérieur du système sans que l'extérieur ne soit concerné et ceux qui correspondent à des relations entre l'intérieur et l'extérieur. Il ne faut pas aller chercher plus loin les deux origines des variations du paramètre extensif  $X$  dont nous avons décidé de faire le bilan. On note  $\Delta X = X_b - X_a$  la variation de la valeur du paramètre  $X$  du système  $\Sigma$  entre les deux états correspondant par exemple aux dates  $t_a$  et  $t_b > t_a$ . Soit  $X_{tr}$  la quantité de la grandeur  $X$  transférée à travers la

FIGURE 1 – Système  $\Sigma$ 

frontière du système  $\Sigma$  entre  $t_a$  et  $t_b$ . La convention veut que l'on compte positivement les quantités lorsqu'elles sont au bénéfice du système, c'est-à-dire que la quantité  $X_{tr} > 0$  correspond à une entrée dans le système alors que  $X_{tr} < 0$  correspond à une sortie.  $X_{cr}$  correspond à la quantité de  $X$  créée à l'intérieur du système. Le terme créé doit être compris lui aussi au sens algébrique : il y a création effective si  $X_{cr} > 0$  et disparition si  $X_{cr} < 0$ . Lorsqu'il y a effectivement création, le système est une source pour la grandeur  $X$  alors qu'on dira que c'est un puits dans le cas d'une disparition si  $X_{cr} < 0$ . Finalement, la variation de  $X$  résulte de la contribution des deux termes :

$$\Delta X = X_{tr} + X_{cr}$$

Variation de  $X$  = transfert + création

Nous allons illustrer cette équation qui fait le bilan d'une grandeur extensive  $X$ , par l'exemple de la population  $N$  d'un pays. Vous imaginez sans peine les causes des variations d'une population. Tout d'abord, on trouve les transferts qui correspondent aux passages de la frontière avec l'émigration  $N_{tr} < 0$  et l'immigration  $N_{tr} > 0$ . Ensuite, il y a les naissances qui correspondent à une véritable création  $N_{cr} > 0$  et les décès pour lesquels  $N_{cr} < 0$ . Le bilan de la population s'écrit donc bien :

$$\Delta N = N_{tr} + N_{cr}$$

On peut continuer avec un exemple très commun : celui d'une banque.  $X$  correspond au montant total  $M$  des sommes déposées. Ce montant augmente ou bien diminue lorsque les clients font des dépôts ou des retraits ce qui correspond au terme  $M_{tr}$ . Et l'autre terme direz-vous ? Effectivement, si vous êtes une banque normale, il n'y a pas de terme de création-disparition  $M_{cr} = 0$ . Par contre, si vous êtes une banque centrale comme par exemple la Banque Centrale Européenne, vous avez le pouvoir de faire produire ou de faire disparaître de l'argent  $M_{cr} \neq 0$ . Encore une fois, nous pouvons écrire que :

$$\Delta M = M_{tr} + M_{cr}$$

## 2 Les principes de la Thermodynamique

### 2.1 Premier principe

L'énergie est ce qui permet de modifier l'état d'un système. Nous venons de dire que c'était une grandeur extensive. Il n'est pas difficile de comprendre le premier principe. Il consiste à affirmer que si l'énergie d'un système varie, cela est uniquement causé par des transferts. En matière d'énergie, on réfute la présence de termes de création ou de disparition dans un bilan.

L'énergie  $E$  d'un système varie uniquement par transfert :

$$\Delta E = E_{tr} = W + Q \text{ et } E_{cr} = 0$$

Les physiciens classent en deux catégories<sup>2</sup> les transferts d'énergie : le travail  $W$  et le transfert thermique  $Q$  souvent appelé chaleur. Des expressions sont à notre disposition pour effectuer les calculs des travaux et des transferts thermiques.

2. Même si la distinction n'est sans doute pas aussi nette qu'on pourrait le penser...

### 2.1.1 Phase condensée

### 2.1.2 Gaz parfait en transformation isochore

### 2.1.3 Gaz parfait en transformation mécanique réversible

### 2.1.4 Gaz parfait en transformation monobare

### 2.1.5 Adiabatique - Isotherme

## 2.2 Second principe

Ce principe affirme l'existence d'une grandeur extensive notée  $S$ , l'entropie. Comme à chaque état du système, il correspondait une énergie, il y correspond aussi une entropie. Cette grandeur est fonction de l'état du système. Elle peut s'exprimer en fonction de paramètres comme le nombre de moles  $n$ , la masse  $m$ , la pression  $P$ , la température  $T$ , le volume  $V$ ... Le second principe évoque les causes de variation de l'entropie d'un système : il affirme, entre autres, que l'entropie d'un système varie par transfert  $S_{tr}$  mais aussi par création, en ajoutant qu'il ne peut pas y avoir de disparition d'entropie :  $S_{cr} \geq 0$ .

L'entropie  $S$  d'un système varie par transfert et par création :

$$\Delta S = S_{tr} + S_{cr}$$

$$\text{avec } S_{tr} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} \text{ et } S_{cr} \geq 0$$

Le calcul de l'entropie transférée  $S_{tr}$  nécessite la connaissance du transfert thermique qui s'effectue entre le système et l'extérieur mais il faut en même temps connaître la température  $T_{ext}$  extérieure à la frontière du système où s'effectue le transfert thermique. Dans le cas particulier où la température extérieure est constante, le calcul de l'entropie transférée est alors plus simple :  $S_{tr} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{1}{T_{ext}} \int \delta Q = \frac{Q}{T_{ext}}$  où  $Q$  est le transfert thermique rencontré dans l'expression du premier principe.

Le terme de création  $S_{cr}$  est relativement énigmatique lorsque l'on débute la Thermodynamique. En effet, il n'existe aucune recette pour en effectuer un calcul direct. Pas de formule, contrairement à  $W$ ,  $Q$  et  $S_{tr}$  ! On doit se contenter de la seule affirmation que, pour l'entropie, il n'y a pas de décès, juste des naissances possibles si l'on reprend l'exemple de l'évolution de la population. Ce principe a ses origines dans le travail effectué par le physicien français NICOLAS SADI CARNOT vers 1825 sur les machines thermiques<sup>3</sup>. Même s'il ne faut pas le réduire à l'exemple évoqué, le fait que  $S_{cr} < 0$  soit impossible traduit des constats comme par exemple celui-ci que nous faisons tous : lorsque deux corps à des températures différentes sont mis en contact, le transfert thermique s'effectue toujours de celui qui possède la température la plus élevée vers celui qui a la température la plus basse. Une fois les deux corps à la même température, le transfert thermique cesse. Il est impossible d'envisager que le processus s'effectue<sup>4</sup> en sens inverse comme si l'on remontait le temps. L'évolution de la température des corps ne peut que s'effectuer dans le sens intuitif sans retour en arrière possible. On parle d'irréversibilité. Vous verrez plus tard que lorsqu'une transformation est irréversible, on montre par le calcul<sup>5</sup> que toutes les transformations réelles – celles de la vie courante – sont irréversibles et que cela correspond à  $S_{cr} > 0$ . Une transformation réversible est un modèle idéal de transformation au cours duquel il n'y a pas de création d'entropie  $S_{cr} = 0$ .

## 2.3 Calculs d'entropie

Ce type de calcul ne figure pas au programme mais sa relative simplicité, nous amène à l'aborder. Il ne sera réalisé que pour un gaz parfait ou bien pour une phase condensée (solide ou liquide) considérée comme incompressible pour laquelle nous savons que l'expression de la différentielle de l'énergie interne est  $dU = C dT$  où  $C$  est la capacité thermique de la phase condensée.

### 2.3.1 Entropie transférée avec un thermostat

3. La mise au point des machines à vapeur a été, à cette époque, un sujet de travail très fréquent chez les physiciens.

4. Sans intervention extérieure, comme on pourrait le faire à l'aide d'une machine par exemple.

5. En calculant  $S_{cr} = \Delta S - S_{tr}$ , ce qui suppose qu'on ait eu la possibilité de calculer indépendamment  $\Delta S$  et  $S_{tr}$ .

### 2.3.2 Entropie transférée avec une source à température variable

### 2.3.3 Variation d'entropie d'une phase condensée



### 2.3.4 Variation d'entropie d'un gaz parfait

## 2.4 Bilans par unité de temps

Nous avons présenté l'équation traduisant le bilan d'une grandeur extensive  $X$  entre les deux états d'un système correspondant aux deux dates  $t_a$  et  $t_b > t_a$  :

$$\Delta X = X_{t_b} - X_{t_a} = X_{tr} + X_{cr}$$

Il est très intéressant de passer formellement à un même bilan mais, cette fois-ci, rapporté à l'unité de temps. Commençons par diviser  $\Delta X$  par  $\Delta t = t_b - t_a$  puis prenons la limite lorsque  $\Delta t \rightarrow 0$ . Vous venez de comprendre : nous construisons la dérivée de  $X$  par rapport au temps.

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{dX}{dt}$$

Le second membre de l'équation sera lui aussi rapporté à l'unité de temps. On passera ainsi de  $X_{tr}$  à  $\frac{\delta X_{tr}}{dt}$  et de  $X_{cr}$  à  $\frac{\delta X_{cr}}{dt}$ . Ces notations peuvent peut-être vous surprendre mais elles sont utilisées afin de ne pas proposer une notation qui ne serait pas acceptable<sup>6</sup>. Le bilan est donc :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\delta X_{tr}}{dt} + \frac{\delta X_{cr}}{dt}$$

Afin de concrétiser un peu cette dernière équation, plaçons-nous dans le cadre d'un bilan de masse. Le bilan de masse est  $\Delta m = m_{tr} + m_{cr}$ , cette équation s'écrit en kg. Si l'on passe à l'équation rapportée à l'unité de temps, nous aurons donc des  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$  :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\delta m_{tr}}{dt} + \frac{\delta m_{cr}}{dt}$$

où, en fonction de la nécessité d'un terme de création ou non, on aura un terme de création par unité de temps. L'utilisation du bilan d'énergie rapporté à l'unité de temps est très fréquente en Physique. Nous savons que selon le premier principe, on a  $\Delta E = E_{tr} = W + Q$  puisqu'il n'y a pas de terme de création. Cette équation s'écrit en Joule, de symbole J. Si l'on passe à l'unité de temps, le bilan devient :

6. Il n'est pas juste sur le plan mathématique d'écrire  $\frac{dX_{tr}}{dt}$  et  $\frac{dX_{cr}}{dt}$ . Il faut écrire  $\frac{\delta X_{tr}}{dt}$  et  $\frac{\delta X_{cr}}{dt}$  car les notations  $dX$  et  $\delta X_{tr}$  n'ont pas du tout le même sens en Mathématiques. C'est pour la même raison, d'ailleurs, que nous avons noté  $\delta Q$  et non pas  $dQ$  le transfert thermique dans le calcul de l'entropie transférée.  $dX$  représente une variation d'une fonction alors que  $\delta X_{tr}$  correspond au transfert d'une petite quantité. Si  $M$  est le solde de votre compte en banque,  $dM$  représente sa variation entre deux relevés effectués à deux dates très proches alors que  $\delta M_{tr}$  représente par un exemple un petit dépôt que vous avez effectué pendant cette même période. Évidemment dans une situation normale d'utilisation du compte bancaire, on aura  $dM = \delta M_{tr}$ . Mais dans toutes les situations à termes de création, on aurait  $dX \neq \delta X_{tr}$  puisque  $\delta X_{cr} \neq 0$ . De la même façon, même en l'absence de terme de création comme dans le premier principe de la Thermodynamique, on doit écrire  $dE = \delta W + \delta Q$  puisque dans le général  $dE \neq \delta W$  ou  $dE \neq \delta Q$ .

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\delta E_{tr}}{dt} = \frac{\delta W}{dt} + \frac{\delta Q}{dt}$$

Dans cette équation, le terme  $\frac{\delta W}{dt}$  correspond à la puissance mécanique  $P_m$  transférée entre le système et l'extérieur alors que le terme  $\frac{\delta Q}{dt}$  correspond à la puissance thermique  $P_{th}$ . On peut encore écrire le bilan énergétique en puissance – c'est-à-dire en watt de symbole W – sous la forme :

$$\frac{dE}{dt} = P_m + P_{th}$$

Si l'écriture d'un terme de création rend l'écriture du bilan énergétique plus intuitif et plus simple à appréhender, il ne faudra pas hésiter à le faire figurer. L'équation traduisant le bilan énergétique peut prendre plusieurs forme équivalente à condition d'être organisé et rigoureux dans ses choix :

$$\frac{dE}{dt} = P_{tr} + P_{cr} = P_m + P_{th} + P_{cr}$$

## 2.5 Pas de variations...

### 2.5.1 Transformation cyclique

Dans l'étude des machines thermiques, on effectue très souvent une étude globale de leur fonctionnement. On ne s'intéresse pas dans le détail à l'évolution du fluide tout au cours des transformations. Le fonctionnement de ces machines fait évoluer l'état d'un fluide pour le ramener à son état initial de telle sorte que l'on puisse recommencer autant que nécessaire le même processus. Les machines thermodynamiques sont pour la quasi-totalité *cycliques*. On raisonne sur un cycle, tout en sachant qu'un fonctionnement réel correspondra à un très grand nombre de cycles et une partie de cycle incomplet<sup>7</sup> que l'on négligera devant le très grand nombre de cycles réalisés. Pour toutes les fonctions d'état classiques de la Thermodynamique, on pourra donc écrire qu'elles ne varient pas sur un cycle :

$$\Delta E_{\text{cycle}} = 0 \quad \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \quad \Delta S_{\text{cycle}} = 0 \dots$$

### 2.5.2 État stationnaire

Lorsqu'un système est en état stationnaire - ici compris comme un état qui ne change pas au cours du temps - les fonctions d'état qui le caractérisent n'évoluent pas. Si on prend l'exemple d'une situation énergétique, c'est peut-être que le système est isolé et n'est soumis à aucun transfert énergétique mais cela peut-être aussi le cas lorsqu'à tout instant, il entre autant d'énergie dans le système qu'il n'en sort. On peut en dire autant de l'entropie, de la masse... ou encore de n'importe quelle fonction d'état.

$$\frac{dE}{dt} = 0 \quad \frac{dU}{dt} = 0 \quad \frac{dS}{dt} = 0 \dots$$

7. Rien ne nous assure que l'on s'arrête pile sur un nombre entier de cycles.

### 3 Notes personnelles

