

# Thermodynamique

JR Seigne MP\*, Clemenceau  
Nantes

November 3, 2024

## Principes de la Thermodynamique



Nicolas Sadi Carnot (1796 - 1832) vers 1815 en habit de polytechnicien.

## ① Grandeur extensive

## ② Évolution d'une grandeur extensive

Bilan global

Premier principe

Second principe

Calculs d'entropie

## ③ Évolution par unité de temps

# Grandeurs extensives

Grandeurs globales  
Grandeurs intégrales

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

Masse  $m$  ; quantité de matière  $n$  ; charge  $q$  ; volume  $V$  ;  
surface  $S$  ; force  $F$  ; énergie  $E$  ; enthalpie  $H$ , entropie  $S$ ...

# Grandeurs intensives

Grandeurs locales

Grandeurs dérivées

$$X_{\Sigma} = X_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} \neq X_{\Sigma_1} + X_{\Sigma_2} \neq X_1 + X_2$$

Masse volumique  $\mu = \frac{dm}{dV}$  ; charge volumique  $\rho = \frac{dq}{dV}$  ;

concentration  $c = \frac{dn}{dV}$  ; pression  $p = \frac{dF}{dS}$  ; énergie molaire

$e_{mol} = \frac{dE}{dn}$  ; énergie massique  $e = \frac{dE}{dm}$  ; enthalpie massique

$h = \frac{dH}{dm}$  ; entropie massique  $s = \frac{dS}{dm} \dots$

Si le système est homogène : concentration  $c = \frac{n}{V}$ , pression

$p = \frac{F}{S}$ , enthalpie massique  $h = \frac{H}{m}$  par exemple.

# Différentielle

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 :

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

# Capacité thermique

L'énergie interne  $U$  possède un jeu de variables naturelles  $(T, V, n)$  :

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

Capacité thermique à volume constant

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

$C_V$  est une grandeur extensive (rapport d'un extensif sur un intensif), la capacité thermique molaire  $c_v = \frac{C_V}{n}$  est une grandeur intensive.

# Identité thermodynamique

Pour un système à quantité de matière  $n$  fixée, l'énergie interne  $U$  peut être présentée comme  $U = U(S, V)$  :

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

## Identité thermodynamique

$$dU = TdS - pdV$$

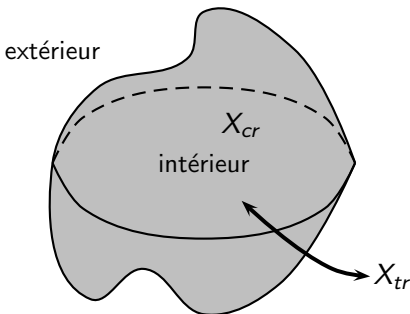
Cette relation permet de donner des définitions thermodynamiques à la pression et à la température :

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



## Expression globale du bilan

$X$  grandeur extensive d'un système défini par une frontière constituée par une surface fermée. Cette surface définit un intérieur et un extérieur.



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

## Un exemple

La population  $N$  d'un pays est un exemple très parlant pour illustrer le bilan d'une grandeur extensive entre deux états, entre deux dates.

$$\Delta N = N_2 - N_1 = N(t_2) - N(t_1) = N_{tr} + N_{cr}$$

Variation de  $N$  = transfert + création

$$N_{tr} = N_{tr}^{\text{immigration}} + N_{tr}^{\text{émigration}}$$

$$N_{cr} = N_{cr}^{\text{naissance}} + N_{cr}^{\text{décès}}$$

$$N_{tr}^{\text{immigration}} > 0 \text{ et } N_{tr}^{\text{émigration}} < 0$$

$$N_{cr}^{\text{naissance}} > 0 \text{ et } N_{cr}^{\text{décès}} < 0$$

# Premier principe

Si l'énergie d'un système varie, cela est uniquement la conséquence de transferts. En matière d'énergie, on réfute la présence de termes de création ou de disparition dans un bilan.

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

Les physiciens classent en deux catégories, même si la frontière n'est sans doute pas aussi nette qu'on pourrait le penser, les transferts d'énergie : le travail  $W$  et le transfert thermique  $Q$  souvent appelé chaleur.

# Phase condensée incompressible

$$W_{\text{pression}} = \int -p_{\text{ext}} dV = 0 \text{ car } dV = 0$$

$Q = \int C dT$  où  $C$  est la capacité thermique de la phase condensée étudiée avec  $C = mc$  si  $c$  est la capacité thermique massique. Avec une capacité thermique indépendante de la température, on a :

$$W_{\text{pression}} = 0$$

$$Q = mc(T_2 - T_1)$$

## Gaz parfait-Isochore

$$W_{\text{pression}} = \int -p_{\text{ext}} dV$$

$$W_{\text{pression}} = \int -p_{\text{ext}} dV = 0 \text{ puisque } V = \text{Cte}$$

$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = Q$  où  $C_V = mc_V$  si  $c_V$  est la capacité thermique massique à volume constant.

Transformation isochore

$$W_{\text{pression}} = 0$$

$$\Delta U = mc_V (T_2 - T_1) = Q$$

## Mécaniquement réversible

Une transformation est mécaniquement réversible si, à chaque instant de la transformation, on a :

$$p_{\text{ystème}} = p = p_{\text{ext}}$$

On peut donc écrire :

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV = -p dV$$

et

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p dV$$

Le calcul de cette intégrale passe nécessairement par la connaissance de la relation  $p(V)$  qui est l'équation d'état du système.

## Gaz parfait - Monobare

$$W_{\text{pression}} = \int_1^2 -p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

1 et 2 sont des états d'équilibre :  $p_1 = p_2 = p_{\text{ext}}$  d'où en supposant  $\Delta E_c = \Delta E_{\text{pot}} = 0$ ,  $\Delta U = -(p_2 V_2 - p_1 V_1) + Q$  ce qui conduit à  $\Delta H = Q$  sans travaux autres que ceux des forces de pression.

$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = Q$  où  $C_p = mc_p$  si  $c_p$  est la capacité thermique massique à pression constante.

Transformation monobare

$$\Delta H = mc_p(T_2 - T_1) = Q$$

Expressions valables dans le cas où  $W_{\text{autre que pression}} = 0$ .

## Adiabatique-Isotherme

Adiabatique :  $Q = 0$

Isotherme :  $T = \text{Constante}$

$$\Delta U = W + Q = W \quad \text{Adiabatique}$$

Si  $W > 0$ , le système reçoit de l'énergie sous forme de travail et sa température augmente. Elle diminue si  $W < 0$ .

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température :

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0 = W + Q \quad \text{Isotherme - gaz parfait}$$

Si  $W > 0$ , le système reçoit du travail, alors  $Q = -W < 0$ . Il doit perdre de l'énergie sous forme de transfert thermique pour maintenir sa température. Et réciproquement si  $W < 0$ .



# Travail sur une transformation isotherme

Isotherme : transformation réversible au cours de laquelle  
 $T = \text{Cte.}$

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV = -p dV \quad \text{avec} \quad pV = nRT$$

$$\delta W = -nRT \frac{dV}{V}$$

D'où l'expression :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \delta W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

## Second principe

L'entropie d'un système varie par transferts et création. Le second principe réfute l'existence de terme de disparition d'entropie. L'entropie créée ne peut être que positive ou nulle.

$$\Delta S = S_{tr} + S_{cr}$$
$$S_{cr} \geq 0 \text{ et } S_{tr} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{source extérieure}}}$$

$S_{cr} < 0$  interdit !  $S_{cr} = 0$  pour une transformation réversible.  
S'il y a des termes d'irréversibilité,  $S_{cr} > 0$ .

Le terme de création d'entropie ne se calcule pas directement.  
Il s'obtient par  $S_{cr} = \Delta S - S_{tr}$

## Entropie transférée

L'entropie transférée dépend de la nature de la transformation subie entre les états 1 et 2, elle dépend du chemin suivi pour aller de 1 à 2. Par exemple, la transformation concerne une phase condensée de capacité thermique  $mc$ . En contact avec un thermostat extérieur à la température  $T_0$ , on a :

$$S_{tr} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_0} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc dT}{T_0} = \frac{mc(T_2 - T_1)}{T_0}$$

Pour un gaz parfait, sur une évolution isochore :

$$S_{tr} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_V dT}{T_0} = \frac{mc_V(T_2 - T_1)}{T_0}$$

Pour un gaz parfait, sur une évolution monobare :

$$S_{tr} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_p dT}{T_0} = \frac{mc_p(T_2 - T_1)}{T_0}$$

## Température variable

Imaginons, par exemple, le fluide d'une machine frigorifique comme système d'étude. Dans son cycle, il effectue un transfert thermique que l'on suppose réversible avec un dispositif de capacité thermique  $C_{disp}$ . Soit

$\delta Q_{\text{fluide}} = -\delta Q_{\text{dispositif}} = -C_{disp} dT$ . La réversibilité assure  $T_{\text{fluide}} = T_{\text{dispositif}} = T$ . Du point de vue du fluide, l'entropie transférée est :

$$S_{tr} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{fluide}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-C_{disp} dT}{T}$$
$$S_{tr} = -C_{disp} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

# Variation d'entropie - Phase condensée

L'entropie est une fonction d'état. Ses variations ne dépendent pas de la nature de la transformation mais uniquement de l'état initial et de l'état final. On les calcule à partir d'une identité thermodynamique comme  $dU = TdS - pdV$ .

Phase condensée incompressible :  $dU = mcdT$  avec  
 $dV = 0$

$$\Delta S = \int_1^2 mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## Variation d'entropie - Gaz parfait

On part  $dU = TdS - pdV$ . On isole  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$ . On utilise la loi des gaz parfaits  $pV = nRT$  et le fait que, pour un gaz parfait  $dU = nc_{V,mol}dT$  où  $c_{V,mol}$  est la capacité thermique molaire à volume constant. On a donc :

$$dS = nc_{V,mol}\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

$$\text{Gaz parfait : } \Delta S = n \left( c_{V,mol} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Bilan d'une grandeur extensive  $X$  entre les deux dates  $t_a$  et  $t_b > t_a$  :

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

Passage à l'unité de temps pour la fonction d'état :

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

Passage à l'unité de temps pour une quantité transférée :

$$X_{tr} \rightarrow \frac{\delta X_{tr}}{dt} \quad \text{et} \quad X_{cr} \rightarrow \frac{\delta X_{cr}}{dt}$$

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

# Transformations cycliques

Les machines thermiques fonctionnent selon un cycle. On raisonne sur un cycle, même si le fonctionnement réel correspond à un très grand nombre de cycles et une partie de cycle incomplet négligé. Pour toutes les fonctions d'état, on écrit qu'elles ne varient pas sur un cycle :

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



# États stationnaires

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.

C'est le cas d'un système isolé (aucun transfert énergétique) par exemple.

C'est 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.

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