

Expression différentielle des principes thermodynamiques

1 Définition du système et de l'échelle

Suivant l'échelle à laquelle on se place, une même situation physique peut être appréhendée et décrite de manières très différentes. En pratique, on distingue usuellement trois échelles :

- **macroscopique** : elle représente l'ordre de grandeur des distances qui nous sont naturellement perceptibles. A l'échelle macroscopique, la matière apparaît continue.
- **microscopique** : cette échelle correspond typiquement à la taille des atomes et molécules (10^{-10} m). A cette échelle, la matière est discrète.
- **mésoscopique** : il s'agit d'une échelle intermédiaire (quelques dizaines de μm). Un volume de taille mésoscopique comprend un nombre très important de particules, ce qui permet de définir localement des variables thermodynamiques intensives comme la température et la pression, tout en permettant à ces variables d'évoluer d'un point à un autre.

Le but de ce chapitre est d'étudier une transformation finie comme une succession de transformations infinitésimales ou élémentaires au cours desquelles chacune des variables varie très peu.

2 Ecriture différentielle des principes

Hypothèse : aucune énergie potentielle macroscopique

2.1 Premier principe

Dans une transformation infinitésimale, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$dU + dE_c = \delta W + \delta Q \quad (1)$$

avec : - dU : variation élémentaire d'énergie interne en J.

- dE_c : variation élémentaire d'énergie cinétique macroscopique en J.

- δW : travail élémentaire reçu par le système de l'extérieur en J.

- δQ : transfert thermique élémentaire reçu par le système de l'extérieur en J.

Attention à la différence de notation entre d et δ :

- d est réservé aux variations d'une variable ou d'une fonction d'état. Il s'agit de la différence entre les valeurs antérieures et postérieures à l'évolution infinitésimale. L'intégration d'une fonction d'état (comme l'énergie interne) entre deux états A et B donnera :

$$\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dU ; dU \text{ représente une variation infinitésimale de l'énergie interne.}$$

- δ s'applique à une grandeur reçue par le système durant la transformation infinitésimale. Le travail ou le transfert thermique au cours d'une transformation finie AB correspondront à la somme de tous les travaux ou transferts thermiques élémentaires le long du chemin suivi :

$$W = \int_A^B \delta W \quad \text{ou} \quad Q = \int_A^B \delta Q ; \delta Q \text{ représente une quantité infinitésimale de transfert}$$

thermique. Ainsi, travail et transfert thermique dépendent du chemin suivi.

2.2 Deuxième principe

Dans une transformation infinitésimale, le deuxième principe de la thermodynamique s'écrit :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé} \quad (2)$$

avec : - dS : variation élémentaire d'entropie en $J.K^{-1}$.

- δS_{ech} : entropie élémentaire échangée en $J.K^{-1}$, liée au transfert thermique avec le système.

- $\delta S_{créé}$: entropie élémentaire créée en $J.K^{-1}$ par des irréversibilités au cours de la transformation infinitésimale.

Si le système étudié est en contact avec plusieurs thermostats de températures T_i et donc reçoit plusieurs transferts thermiques élémentaires δQ_i , le terme d'échange prend alors la forme

$$\delta S_{ech} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}.$$

3 Identités thermodynamiques

3.1 Première identité thermodynamique

Soit une transformation d'un système fermé n'occasionnant aucune variation d'énergie cinétique, et au cours de laquelle le seul travail mis en jeu est celui des forces de pression.

D'après le premier principe et le deuxième principe : $dU = \delta W + \delta Q$ et $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé}$

Sur un chemin réversible entre deux états d'équilibres : $\delta W = -PdV$ $\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T}$ et $\delta S_{créé} = 0$

La première identité thermodynamique est donnée par :

$$dU = TdS - PdV \quad (3)$$

Remarque :

Cette relation est aussi applicable à toute transformation irréversible partant du même état initial et aboutissant au même état final que la transformation réversible associée.

On peut écrire la différentielle de l'énergie interne sous la forme : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$

On définit la température et la pression thermodynamiques d'un système à l'équilibre par :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{et} \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (4)$$

3.2 Deuxième identité thermodynamique

On définit la fonction d'état enthalpie H par : $H = U + PV$.

Sous forme différentielle, cela donne : $dH = dU + PdV + VdP$

Avec l'identité thermodynamique précédemment trouvée, on a : $dH = TdS - PdV + PdV + VdP$

La seconde identité thermodynamique est donnée par :

$$dH = TdS + VdP \quad (5)$$

4 Relations massiques

On peut se ramener à l'unité de masse de fluide en divisant les fonctions d'état par la masse du système, on aboutit ainsi à des grandeurs massiques (notées en minuscules) :

$$u = \frac{U}{m} \text{ (J.kg}^{-1}\text{)} \quad h = \frac{H}{m} \text{ (J.kg}^{-1}\text{)} \quad s = \frac{S}{m} \text{ (J.K}^{-1}\text{.kg}^{-1}\text{)}.$$

On peut alors réécrire la plupart des relations précédentes avec des grandeurs massiques.

Premier principe : $du + de_c = \delta w + \delta q$

Second principe : $ds = \delta s_{ech} + \delta s_{créé}$

Lois de Joule : $du = c_v dT$ et $dh = c_p dT$

Identités thermodynamiques : $du = Tds - Pd v$ et $dh = Tds + v dP$

Remarque :

On peut aussi introduire des grandeurs molaires, notées $U_m = \frac{U}{n}$ $H_m = \frac{H}{n}$ $S_m = \frac{S}{n}$.