

**RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE DE MPSI  
ET COMPLÉMENTS - IDENTITÉS  
THERMODYNAMIQUES**
**Table des matières**

<b>I. Description d'un système thermodynamique</b>	<b>2</b>
1) Description eulérienne d'un milieu continu . . . . .	2
2) Quelques grandeurs macroscopiques caractérisant un milieu continu . . . . .	2
a) Champ des températures . . . . .	2
b) Champ des pressions . . . . .	3
c) Champ des vitesses macroscopiques . . . . .	3
d) Champ des masses volumiques . . . . .	3
e) Grandeurs décrivant la composition chimique du milieu continu . . . . .	3
3) Grandeurs intensives . . . . .	4
4) Système thermodynamique . . . . .	5
5) Système monophasé. Système polyphasé . . . . .	6
6) Équilibre thermodynamique . . . . .	6
7) Variables d'état d'un système monophasé homogène . . . . .	7
<b>II. Énergie d'un système thermodynamique. Premier principe</b>	<b>9</b>
1) Définition de l'énergie totale . . . . .	9
a) Énergie cinétique macroscopique . . . . .	9
b) Énergie potentielle macroscopique . . . . .	9
c) Énergie interne . . . . .	9
d) Énergie totale d'un système . . . . .	10
2) Propriété d'extensivité . . . . .	10
3) Échanges d'énergie entre un système thermodynamique et son milieu extérieur . . . . .	11
a) Le travail . . . . .	11

b) La chaleur ou transfert thermique . . . . .	12
4) Le premier principe de la thermodynamique . . . . .	14
5) Énergie interne d'un système monophasé homogène . . . . .	14
6) Enthalpie d'un système . . . . .	15
a) Définition . . . . .	15
b) Intérêt de H . . . . .	16
c) Propriétés de l'enthalpie d'un système monophasé homogène . . . . .	16

<b>III. Rappels et compléments sur le second principe</b>	<b>17</b>
1) Transformation réversible . . . . .	17
2) Énoncé . . . . .	17
3) Identités thermodynamiques . . . . .	19
4) Application : calcul de variations d'entropie . . . . .	19

## I. Description d'un système thermodynamique

La thermodynamique étudie les propriétés de la matière dans lesquelles intervient la température. Cette étude se fait à des *échelles macroscopique ou mésoscopique* pour lesquelles la structure moléculaire de la matière est ignorée : la matière est donc considérée comme un *milieu continu*.

### 1) Description eulérienne d'un milieu continu

Dans toute la suite on se place dans un référentiel ( $\mathcal{R}$ ) muni d'un repère d'espace  $R = (Oxyz)$  et on adopte une **description eulérienne** du milieu continu.

Cela signifie que l'espace occupé par le milieu continu est divisé en *petits éléments de volume de tailles mésoscopiques*, juxtaposés les uns aux autres. Chacun de ces éléments de volume est assimilé à un point à l'échelle macroscopique mais il contient un très grand nombre de molécules car sa taille est très grande par rapport à l'échelle microscopique. Ces éléments de volume sont **fixes** dans le référentiel ( $\mathcal{R}$ ).

Le milieu continu peut être mobile dans ( $\mathcal{R}$ ). Cela signifie qu'un élément de volume  $dV_M$  localisé au point  $M$  ne sera pas rempli par les mêmes molécules au cours du temps. Autrement dit, la matière qui constitue le milieu continu "s'écoule" ou "traverse" les différents éléments de volume qui divisent l'espace.

### 2) Quelques grandeurs macroscopiques caractérisant un milieu continu

#### a) Champ des températures

En général la température dans un milieu continu varie dans l'espace et dans le temps. On parle de *champ des températures* :  $T(M, t)$ . On peut y accéder expérimentalement en plaçant la pointe fine d'un thermomètre en  $M$  et en relevant la température à chaque instant  $t$ .

Si on repère  $M$  par ses coordonnées dans ( $R$ ) alors  $T$  devient une

fonction de ces coordonnées et du temps  $t$  :

$$T = T(x, y, z, t) \quad \text{ou} \quad T = T(r, \theta, z, t) \quad \text{ou} \quad T = T(r, \theta, \varphi, t)$$

**Remarque :**

Cette température  $T(M, t)$  est celle de la matière qui est contenue à l'instant  $t$  dans l'élément de volume  $d_M V$  localisé en  $M$ .

**b) Champ des pressions**

Lorsque le milieu continu est un fluide (liquide ou gaz) on peut y définir le *champ des pressions*  $P(M, t)$ . De même que pour  $T$ , on peut voir  $P$  comme une fonction des coordonnées de  $M$  et du temps  $t$  :

$$P = P(x, y, z, t) \quad \text{ou} \quad P = P(r, \theta, z, t) \quad \text{ou} \quad P = P(r, \theta, \varphi, t)$$

**c) Champ des vitesses macroscopiques**

En général, le milieu continu est en mouvement dans le référentiel ( $\mathcal{R}$ ). Soit  $dV_M$  un élément de volume localisé en  $M$ . Chaque particule (molécule, atome ou ion) contenu dans  $dV_M$  à l'instant  $t$  est numérotée par un indice  $i$  entier.

**d) Champ des masses volumiques**

Soit  $\delta m(M, t)$  la masse de la matière contenue à l'instant  $t$  dans l'élément de volume  $dV_M$  localisé en  $M$ . On peut écrire :

**e) Grandeurs décrivant la composition chimique du milieu continu**

En général, un milieu continu renferme plusieurs espèces chimiques  $B_1, B_2, \dots, B_K$ . On peut penser à :

- un mélange de plusieurs gaz. Par exemple l'air est un mélange de  $O_2$  et  $N_2$
- un mélange de plusieurs liquides miscibles. Exemple : eau + alcool ( $H_2O_{(\ell)} + CH_3COOH_{(\ell)}$ )
- une solution aqueuse : mélange du solvant  $H_2O_{(\ell)}$  et d'espèces dissoutes.

Soit  $\delta n_k(M, t)$  la *quantité de matière (nombre de moles)* de l'espèce chimique  $B_k$  contenue à l'instant  $t$  dans le volume élémentaire  $dV_M$  localisé en  $M$ .

### 3) Grandeurs intensives

**Définition (grandeur intensive) :**

Une *grandeur intensive* d'un milieu continu est une grandeur physico-chimique qui est définie en chaque point  $M$  du milieu et à chaque instant  $t$ . Mathématiquement parlant, une grandeur intensive est donc un **champ scalaire ou vectoriel**.

Toutes les grandeurs qu'on vient de définir sont donc intensives : température, pression, masse volumique, concentrations, champ des vitesses macroscopiques.

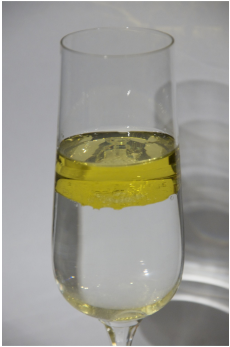
**Définition (Phase) :**

Une *phase* est une région d'un milieu continu où toutes les **grandeurs intensives de composition** comme la masse volumique  $\rho$  et les concentrations  $C_k$  des différentes espèces chimiques varient de *façon continue* dans l'espace.

**Exemple :** colorant dans de l'eau

Selon l'état de la matière dans laquelle se présente la phase, on parlera de **phase solide**, **phase liquide** ou **phase gazeuse**. *Il ne faut cependant pas confondre phase et état de la matière*. Ainsi :

- ainsi deux liquides non miscibles forment deux phases liquides différentes.
- Deux solides distincts forment deux phases solides différentes.
- En revanche, deux liquides miscibles forment une seule phase liquide.
- De même les gaz étant toujours miscibles, un mélange de gaz forme une seule phase gazeuse.



### Définition (Phase homogène)

Une phase est dite *homogène* si et seulement si les grandeurs intensives de composition y sont **uniformes**.

Dans une phase homogène les différentes espèces chimiques sont donc réparties de façon uniforme dans tout le volume de la phase. La masse volumique ainsi que les concentrations de chaque espèce y sont identiques en tout point.

On peut donc parler de **la masse volumique** de la phase homogène ou bien de **la concentration** d'une espèce chimique dans la phase homogène.

**Exemple :**

### 4) Système thermodynamique

Définir un *système thermodynamique* c'est diviser l'univers en deux parties grâce à une **surface fermée** appelée *surface de contrôle* ( $\Sigma_C$ ).

Un système est dit :

- **fermé :**
- **isolé :**

## 5) Système monophasé. Système polyphasé

### Définition (Système monophasé-polyphasé)

Un système est dit *monophasé* lorsqu'il ne renferme qu'une seule phase et *monophasé homogène* lorsqu'il ne renferme qu'une seule phase homogène.

Un système qui renferme plusieurs phases est dit *polyphasé*.

### Remarque :

Un système polyphasé peut toujours être vu comme un ensemble de sous-systèmes monophasés.

## 6) Équilibre thermodynamique

Un système est dit en *équilibre thermodynamique* dans un référentiel ( $\mathcal{R}$ ) si et seulement s'il vérifie les trois conditions suivantes :

1. Il est en *équilibre thermique* :
2. Il est en *équilibre mécanique* :
3. Il est en *équilibre de composition* :

### Remarque :

## 7) Variables d'état d'un système monophasé homogène

En thermodynamique on étudie particulièrement des **systèmes monophasés homogènes**. Lorsqu'un tel système est en équilibre thermodynamique on supposera toujours que le champ des pressions est uniforme dans tout le volume du système :

$$\boxed{\forall M \in V, P(M) = P}$$

On pourra donc parler de **la pression**  $P$  du système.

**Condition de validité :**

**Grandeurs d'état :**

Lorsqu'un système monophasé homogène est en équilibre thermodynamique, l'expérience montre qu'il est parfaitement caractérisé par les grandeurs suivantes, appelées **grandeurs d'état** :

- Température  $T$
- Pression  $P$
- Volume  $V$
- Nombres de moles (quantité de matière) de chaque espèces chimique présente dans le système :  $n_1, n_2, \dots, n_K$

Toutes ces grandeurs ne sont pas indépendantes : il existe très souvent une *équation d'état* qui les relie.

**Exemples :**

Il n'existe donc que  $K + 2$  grandeurs d'état indépendantes qu'on appelle **variables d'état**. En pratique il est d'usage de choisir :

- soit  $T, V$  et  $n_1, n_2, \dots, n_K$ . Dans ce cas la pression devient une **fonction d'état** :

$$P = P(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

- soit  $T, P$  et  $n_1, n_2, \dots, n_K$ . Dans ce cas c'est le volume qui devient une **fonction d'état** :

$$V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$$



## II. Énergie d'un système thermodynamique. Premier principe

### 1) Définition de l'énergie totale

L'énergie totale  $E$  d'un système thermodynamique (qui peut être en mouvement dans le référentiel d'étude  $(\mathcal{R})$ ) se décompose toujours en une somme de trois énergies.

#### a) Énergie cinétique macroscopique

Soit  $M \in V$  un point du volume d'un système, fixe dans  $(\mathcal{R})$  et repérant un élément de volume  $dV_M$ , lui-aussi fixe dans  $(\mathcal{R})$ . L'énergie cinétique macroscopique de la matière contenue dans  $dV_M$  à l'instant  $t$  s'écrit :

#### b) Énergie potentielle macroscopique

En pratique, la seule énergie potentielle à laquelle on aura affaire est celle de la pesanteur. On suppose que l'accélération de la pesanteur  $\vec{g} = -g \vec{e}_z$  est uniforme.

#### c) Énergie interne

Elle contient toutes les autres formes d'énergie. On peut citer :

**d) Énergie totale d'un système**

Dans le référentiel ( $\mathcal{R}$ ), l'énergie totale à l'instant  $t$ , notée  $E(t)$ , d'un système est la somme :

$$E(t) = U(t) + E_c^{\text{macro}}(t) + E_p^{\text{macro}}(t)$$

**2) Propriété d'extensivité**

### 3) Échanges d'énergie entre un système thermodynamique et son milieu extérieur

Lorsqu'il n'est pas isolé, un système thermodynamique peut échanger de l'énergie avec son milieu extérieur. Cet échange d'énergie peut se faire sous deux formes :

1. un échange de **travail** : il s'agit toujours d'un échange d'énergie qui se fait *de façon ordonnée sous l'effet d'un déplacement macroscopique de matière*.
2. Un échange de **chaleur ou transfert thermique** : il s'agit d'un *échange d'énergie désordonné, où le déplacement macroscopique de matière n'intervient pas*.

#### a) Le travail

**b) La chaleur ou transfert thermique**

On distingue deux modes de transfert thermiques : la *conduction thermique* (qui peut être accompagnée de convection) et le *rayonnement thermique*.

**La conduction thermique**

La température d'un milieu matériel est liée à l'énergie cinétique microscopique des molécules qui constituent ce milieu. Plus cette énergie cinétique est élevée, plus la température est importante.

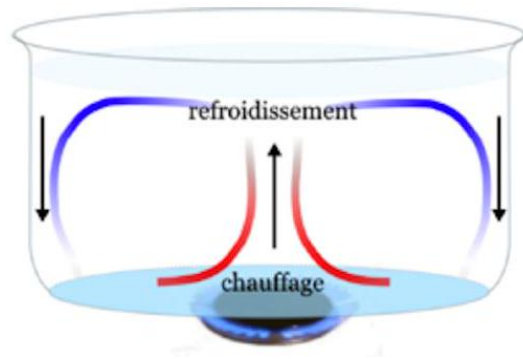
Lorsque la température d'un milieu matériel varie dans l'espace, les molécules des régions "chaudes" ont une énergie cinétique microscopique plus importante que les molécules situées dans les régions "froides". Cette énergie va alors être transférée des régions chaudes vers les régions froides sans aucun mouvement macroscopique de matière.

- Dans les fluides, la conduction thermique résulte des chocs entre les molécules "rapides" des régions chaudes et les molécules plus lentes "lentes" des régions plus froides : il y a un transfert d'énergie cinétique des plus rapides aux plus lentes, qui se fait de proche en proche.
- Dans les solides, le transfert thermique par chocs direct des molécules n'existe pas car leur seul mouvement possible est une petite vibration autour de leurs positions d'équilibre ; c'est en fait cette énergie vibrationnelle qui est transmise, de proche en proche, le long du réseau cristallin.

*Dans les deux cas, il y a un transfert d'énergie des régions chaudes vers les régions froides, de proche en proche, sans aucun mouvement macroscopique de matière.*

Cependant, dans les fluides la conduction thermique peut s'accompagner d'un transport macroscopique de matière dans le cas où les différences de température entre les différentes régions du fluide deviennent trop importantes. On parle alors de conducto-convection thermique.

On peut par exemple l'observer avec de l'eau chauffée dans une casserole : lorsque la différence de température entre le fond et la surface libre du liquide devient trop importante, le liquide du fond, plus chaud, se dilate et sa masse volumique devient plus petite : il remonte alors vers la surface vers les zones moins chaudes. Il cède alors de la chaleur (par conduction thermique) au fur et à mesure qu'il monte, ce qui a pour effet de le refroidir : sa masse volumique diminue, ce qui le fait redescendre au fond de la casserole.



### Le rayonnement thermique

C'est le deuxième mode de transfert thermique et il est entièrement de nature électromagnétique.

- Tout milieu matériel absorbe en permanence une partie du rayonnement électromagnétique qu'il reçoit (ce sont les atomes et les molécules qui constituent ce milieu matériel qui absorbent ce rayonnement. Dans la théorie corpusculaire du rayonnement électromagnétique, les atomes ou molécules absorbent des photons).
- Inversement, tout milieu matériel dont la température  $T$  n'est pas nulle émet continuellement un rayonnement électromagnétique appelé rayonnement thermique, sous l'effet de l'agitation microscopique des atomes ou molécules qui constituent ce milieu.

Ce rayonnement thermique émis possède une composition spectrale (ensemble des longueurs d'onde des ondes émises) qui dépend de la température.

#### Exemple :

À température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ ) un corps humain émet en permanence un rayonnement essentiellement dans l'infrarouge (utilisé dans les caméras à infrarouge)



Caméra infrarouge

#### 4) Le premier principe de la thermodynamique

##### Énoncé général :

Entre deux instants  $t_i$  et  $t_f$ , la variation de l'énergie totale  $E$  d'un système **fermé** vaut :

$$E(t_f) - E(t_i) = W(i \rightarrow f) + Q(i \rightarrow f)$$

En particulier, entre deux instants  $t$  et  $t + dt$  très voisins :

$$dE \doteq E(t + dt) - E(t) = \delta W + \delta Q$$

**Remarque :**

#### 5) Énergie interne d'un système monophasé homogène

L'énergie interne d'un système monophasé homogène, en équilibre thermodynamique, est une **fonction d'état**. Elle dépend donc des variables d'état indépendantes qui décrivent le système en équilibre. L'usage veut qu'on choisisse les variables :

$$T, V, n_1, \dots, n_k \quad \text{donc} \quad \boxed{U = U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K)}$$

## 6) Enthalpie d'un système

### a) Définition

#### Définition (Enthalpie)

À tout système on peut associer une grandeur **extensive**  $H$ , homogène à une énergie, appelée *enthalpie*.

L'enthalpie d'un système monophasé homogène en équilibre thermodynamique est définie par :

$$H = U + PV$$

où  $U$  est l'énergie interne du système,  $P$  sa pression et  $V$  son volume.

#### Remarque :

Grâce à la propriété d'extensivité on peut définir l'enthalpie de systèmes plus complexes qu'un système monophasé homogène en équilibre thermodynamique.

Exemples :

c) **Propriétés de l'enthalpie d'un système monophasé homogène**

L'enthalpie  $H = U + PV$  d'un système monophasé homogène *en équilibre thermodynamique* est une **fonction d'état** puisque  $U$  est une fonction d'état. Elle dépend donc des variables d'état indépendantes qu'on choisit. Pour  $H$  le choix usuel est :

$$T, P, n_1, n_2, \dots, n_K \quad \text{donc} \quad \boxed{H = H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K)}$$

b) **Intérêt de H**

### III. Rappels et compléments sur le second principe

#### 1) Transformation réversible

On dit qu'un système effectue une *transformation réversible* d'un état  $E_i$  vers un état  $E_f$  si et seulement si .

#### 2) Énoncé

Énoncé général :

À tout système thermodynamique on peut associer une **grandeur extensive** appelée *entropie* et notée  $S$ . Entre deux instants  $t_i$  et  $t_f$ , la variation de l'entropie d'un système **fermé** vérifie :

$$S(t_f) - S(t_i) = S_E(i \rightarrow f) + S_C(i \rightarrow f)$$

En particulier, entre deux instants  $t$  et  $t + dt$  très voisins :

$$dS \stackrel{\text{déf}}{=} S(t + dt) - S(t) = \delta S_E + \delta S_C$$

Commentaires :



### 3) Identités thermodynamiques

On complète le second principe par le postulat suivant qui permet de construire l'entropie :

#### Postulat

L'entropie d'un système monophasé homogène en équilibre thermodynamique est une **fonction d'état**. Si on choisit  $U$  (énergie interne),  $V$  (volume) et  $n_1, n_2, \dots, n_K$  (quantités de matière des espèces chimiques) :

$$S = S(U, V, n_1, \dots, n_K)$$

alors :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_k} = \frac{1}{T} ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, n_k} = \frac{P}{T} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{U, V, n_{\ell \neq k}} = -\frac{\mu_k}{T}$$

Commentaires :

### 4) Application : calcul de variations d'entropie

<b>Bilan de ce chapitre et du chapitre de statique des fluides</b>
--

**Points du cours à connaître :**

- Connaître la démonstration de la relation fondamentale de la statique des fluides dans le champ de pesanteur :  $dP/dz = -\rho g$ .  
Son expression 3D :  $\overrightarrow{\text{grad}} P = \rho \vec{g}$
- Lien entre surfaces isobares et  $\vec{g}$ .
- Établir la loi d'évolution  $P(z)$  en fonction de l'altitude pour un gaz parfait isotherme en équilibre dans le champ de pesanteur  $\vec{g}$  uniforme.
- Définition de l'enthalpie  $H$  et son intérêt thermodynamique.
- Énoncés des premiers et second principe de la thermodynamique.
- Connaître les identités thermodynamiques et leur application au calcul de variations d'entropie d'un gaz parfait et d'une phase condensée idéale.

**Exercices à travailler statique des fluides :**

- En priorité : 2, 3 et 4

**Exercices à travailler révisions thermo MPSI :**

- En priorité : 2, 3 et 4
- S'il y a le temps : 5 et 6