

Chapitre: 3.1 Expression différentielle des principes de la thermodynamique

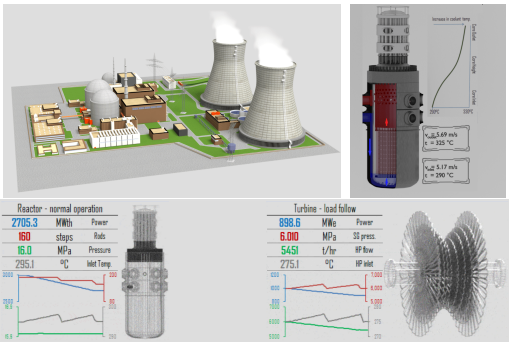
1 Échelles
élémentaires
spatiale et
temporelle

- 1.1 Transformation infinitésimale
- 1.2 Échelle mésoscopique
- 1.3 Principes de la thermodynamique pour une transformation infinitésimale

2 Évolution
des grandeurs
thermodynamiques

- 2.1 Potentiel thermodynamique
 - 2.2 Identités thermodynamiques
- Vers les concours

Partie : 3 Thermodynamique



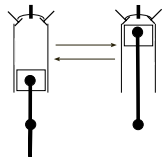
1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.1 Transformation infinitésimale

Définition 1 *Transformation thermodynamique*

Une transformation thermodynamique est le passage d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2 d'un système.

Remarques 1 *Comment nomme-t-on les transformations correspondant à la montée ou la descente d'un piston dans un cylindre ?*



1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.1 Transformation infinitésimale

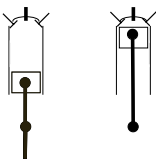
Définition 2 *Fonction d'état*

Une fonction d'état est une grandeur dont la valeur dépend uniquement d'un état d'équilibre. Elles permettent de caractériser les états d'équilibre.

Soit une fonction d'état U d'un système suivant une transformation de l'état 1 à l'état 2, on note sa variation :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} U = U(\text{état 2}) - U(\text{état 1})$$

Remarques 2 *Quelles fonctions d'état décrivent le système dans un état d'équilibre ?*



1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.1 Transformation infinitésimale

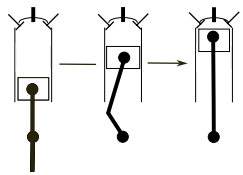
Définition 3 *Grandeur échangée*

Une grandeur échangée prend une valeur qui quantifie les échanges avec l'extérieur d'un système non-isolé.

Soit une grandeur échangée W d'un système suivant une transformation de l'état 1 à l'état 2, on note sa valeur :

$$W_{1 \rightarrow 2}$$

Remarques 3 *Quelles grandeurs d'états sont échangées au cours de la transformation ?*



1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.1 Transformation infinitésimale

Définition 4 *Transformation élémentaire*

On appelle transformation élémentaire ou infinitésimale, une transformation entre 2 états d'équilibre infiniment proche donc pris aux instant t et $t + dt$.

Soit une fonction d'état U d'un système suivant une transformation infinitésimale entre les instants t et $t + dt$, on note sa variation :

$$dU = U(t + dt) - U(t)$$

Soit une grandeur échangée W d'un système suivant une transformation infinitésimale entre les instants t et $t + dt$, on note sa valeur :

$$\delta W = W_{t \rightarrow t+dt}$$

Remarques 4 *A quelle condition peut-on décomposer une transformation thermodynamique en une succession de transformations élémentaires ?*

1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.1 Transformation infinitésimale

Définition 5 *Transformation quasistatique*

On qualifie une transformation de quasistatique, si elle passe par une succession d'état d'équilibre.

Les transformation quasistatique peuvent être découpées en une succession de transformation infinitésimale.

Application 1 *Transformation infinitésimale*

Le son (ou onde acoustique) correspond au déplacement d'une variation de pression. Dans l'air le son se propage à une vitesse de 340 m.s^{-1} .

- Q1.** Déterminez le temps que met la pression à s'homogénéiser dans une seringue de 10 cm.
- Q2.** En déduire une condition pour que la détente d'un gaz dans une seringue soit considérée comme quasistatique et puisse être décomposée en transformation élémentaire.

1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.2 Échelle mésoscopique

Définition 6 *Grandeur intensive/extensive*

Une grandeur est intensive, si elle est indépendante de la quantité de matière du système.

Une grandeur est extensive, si elle dépend de la quantité de matière du système.

Remarques 5 *Donnez des exemples de fonctions d'états intensives et extensives. Dans un état d'équilibre thermodynamique, pouvons-nous dire qu'une fonction d'état intensive est uniforme ?*

Remarques 6 *Comment définir les fonctions d'état intensives/extensives et les grandeurs échangées dans le cas d'un système macroscopique non-uniforme ?*

Remarques 7 *Comment noter alors les fonctions d'états extensives/intensives et les grandeurs échangées dans le cas d'une décomposition en éléments infinitésimaux ?*

Remarques 8 *Quelle limitation empêche de réduire la taille des éléments infinitésimaux à l'échelle microscopique ?*

1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.2 Échelle mésoscopique

Définition 7 *Échelle mésoscopique*

On définit une échelle intermédiaire appelée mésoscopique telle que :

microscopique $\ll$ mésoscopique $\ll$ macroscopique

- échelle microscopique : taille des particules qui composent le système
- échelle mésoscopique : choix de dV où les grandeurs intensives sont uniformes et contenant de nombreuses particules $\Rightarrow$ équilibre thermodynamique local
- échelle macroscopique : taille du système macroscopique non-uniforme de volume V .

1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.2 Échelle mésoscopique

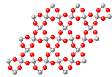
Applications 2 Échelle mésoscopique

Le choix des échelles microscopique, mésoscopique, macroscopique dépend de l'étude et du système.

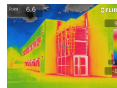
Q1. Identifiez dans les exemples donnés ci-dessous 3 combinaisons d'études à trois échelles différentes :



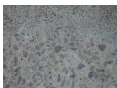
Atmosphère terrestre



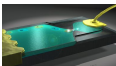
Structure cristalline
Silice et Calcaire



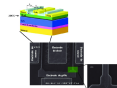
Températures dans
un bâtiment



Grains dans un béton



Fonction d'onde
délocalisée électronique



transistor HEMT High
Electron Mobility Transistor



Mur en béton



Structure cristalline
du Silicium



Maillage du modèle
météo ARPEGE

1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.3 Principes de la thermodynamique pour une transformation infinitésimale

Propriétés 1 *Premier principe infinitésimal*

Pour un système fermé, il existe une fonction d'état U , appelée énergie interne, extensive et additive, telle qu'entre deux états d'équilibre pris aux instants t et $t + dt$:

$$dE_c + dU = \delta W + \delta Q$$

avec E_c l'énergie cinétique du système, W le travail reçu par le système et Q le transfert thermique reçu par le système (qui s'expriment en J).

Ainsi on obtient :

$$\frac{dE_c}{dt} + \frac{dU}{dt} = P + \Phi$$

avec P la puissance des forces extérieures reçue par le système et Φ le flux thermique reçu par le système (qui s'expriment en W).

1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.3 Principes de la thermodynamique pour une transformation infinitésimale

Propriétés 2 *Second principe infinitésimal*

Pour un système fermé, il existe une fonction d'état S , appelée entropie, extensive et additive, telle qu'entre 2 états d'équilibre pris aux instants t et $t + dt$:

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c \text{ avec } \delta S_c \geq 0$$

avec δS_e l'entropie échangée reçue par le système et δS_c l'entropie créée du le système (qui s'exprime en J.K^{-1}), δQ le transfert thermique reçu par le système (qui s'exprime en J), T_{ext} la température du thermostat depuis lequel le système reçoit le transfert thermique δQ .

Ainsi on obtient l'équation :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\Phi}{T_{\text{ext}}} + \frac{\delta S_c}{dt}$$

1 Échelles élémentaires spatiale et temporelle

1.3 Principes de la thermodynamique pour une transformation infinitésimale

Applications 3 *Principes thermodynamique pour une transformation infinitésimale*

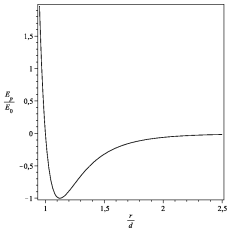
Q1. Traduire les situations suivantes en une notation infinitésimale particulière apparaissant dans les principes de la thermodynamique.

- (a) $\vec{f}$ force conservative
- (b) système au repos
- (c) transformation adiabatique
- (d) système uniquement soumis aux forces de pression
- (e) transformation isochore
- (f) transformation isobare
- (g) transformation isentropique
- (h) transformation réversible

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.1 Potentiel thermodynamique

Remarques 9 *En mécanique si un système évolue dans un profil d'énergie potentielle donné, quel est son sens d'évolution et quelle est sa position d'équilibre stable ?*



Définition 8 Potentiel thermodynamique

Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état qui décroît lors de l'évolution spontanée d'un système thermodynamique. Et elle est minimale lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique.

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.1 Potentiel thermodynamique

Définition 9 *Enthalpie libre*

L'enthalpie libre notée G est une fonction d'état extensive et additive telle que :

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

Propriétés 3 *Potentiel thermodynamique des réactions isobares et isothermes*

L'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique des systèmes suivant des transformations : au repos, isothermes, isobares, uniquement soumis aux forces de pression. Pour toute transformation infinitésimale suivant ces conditions :

$$dG \leq 0$$

Applications 4 *Potentiel thermodynamique*

- Q1. Montrer que l'opposée de l'entropie (ou néguentropie) est le potentiel thermodynamique des systèmes isolés suivant une transformation spontanée.
- Q2. Montrer que l'énergie totale $E = E_c + U$ n'est pas un potentiel thermodynamique des systèmes isolés suivant une transformation spontanée.

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.2 Identités thermodynamiques

Définition 10 *Système fermé de composition variable*

Un système fermé de composition variable est un système thermodynamique qui n'échange pas de matière avec l'extérieur mais dont les particules se réorganisent différemment (phase différente, molécule différente ...)

Remarques 10 *En chimie la réaction de combustion dans un moteur essence constitue un système fermé de composition variable. Comment s'y justifient les adjectifs "fermé" et "de composition variable" ?*

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.2 Identités thermodynamiques

Définition 11 *Variables naturelles*

L'expression de la variation élémentaire (ou différentielle) d'une fonction d'état peut se décomposer en fonction de ses variables naturelles.

Fonction d'état	Variables naturelles	Notation
énergie interne U	entropie S , volume V , qtés de matière n_i	$U(S, V, \{n_i\})$
enthalpie H	entropie S , pression p , qté de matière n_i	$H(S, p, \{n_i\})$
enthalpie libre G	température T , pression p , qté de matière n_i	$G(T, p, \{n_i\})$

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.2 Identités thermodynamiques

Propriétés 4 Différentielles exactes

Pour une transformation infinitésimale, nous obtenons ainsi les différentielles des fonctions d'états : énergie interne U , enthalpie H et enthalpie libre G , suivantes :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{n_i\}} \times dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{n_i\}} \times dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, \{n_{j \neq i}\}} \times dn_i$$

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p, \{n_i\}} \times dS + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S, \{n_i\}} \times dp + \sum_i \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S, p, \{n_{j \neq i}\}} \times dn_i$$

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} \times dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} \times dp + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \times dn_i$$

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.2 Identités thermodynamiques

Propriétés 5 Grandeurs thermodynamiques

La température thermodynamique T est définie par la dérivée partielle :

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

La pression thermodynamique p est définie par la dérivée partielle :

$$p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, n_i}$$

Définition 12 Potentiel chimique

Le potentiel chimique du composé i , μ_i est définie par la dérivée partielle :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}}$$

ce dernier s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.2 Identités thermodynamiques

Propriétés 6 *Identités thermodynamiques*

Soit un système fermé au repos suivant une transformation infinitésimale et réversible, nous pouvons exprimer les variations des fonctions d'états énergie interne U , enthalpie H et enthalpie libre G selon les identités :

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.2 Identités thermodynamiques

Propriétés 6 *Identités thermodynamiques*

Les fonctions d'état extensives d'un système peuvent s'exprimer en terme de grandeur massique intensives (énergie interne massique u , enthalpie massique h , enthalpie libre massique g , entropie massique s , volume massique v , titre massique x_i) ainsi les identités thermodynamiques massiques sont :

$$du = Tds - pdv + \sum_i \frac{\mu_i}{M_i} dx_i$$

$$dh = Tds + vdp + \sum_i \frac{\mu_i}{M_i} dx_i$$

$$dg = -sdT + vdp + \sum_i \frac{\mu_i}{M_i} dx_i$$

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.2 Identités thermodynamiques

Remarques 11 *Quels couples de variables appelés variables conjugués sont présent dans les identités thermodynamiques ? Discutez de leur caractère intensif/extensif et de la dimension de leur produit.*

Remarques 12 *Comment définir les grandeurs et principes massiques de la thermodynamique ?*

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.2 Identités thermodynamiques

Remarques 13 *A partir des trois identités thermodynamiques exprimer le potentiel chimique à partir de U , H et G .*

Propriétés 7 Enthalpie libre molaire et potentiel chimique

Par extensivité et additivité de l'enthalpie libre G d'un système, nous pouvons l'exprimer en fonction des enthalpies libre molaire

$g_{m,i} = \frac{G_i(T, p, n_i)}{n_i}$ de ses composés i (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) selon :

$$G(T, p, \{n_i\}) = \sum_i G_i(T, p, n_i) = \sum_i n_i \times g_{m,i}(T, p)$$

Comme l'enthalpie libre molaire d'un composé i quelconque s'identifie à son potentiel chimique on en déduit :

$$\forall i, \mu_i = g_{m,i}(T, p) \Rightarrow G(T, p, \{n_i\}) = \sum_i n_i \times \mu_i(T, p)$$

2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

2.2 Identités thermodynamiques

Applications 5 *Identités thermodynamiques*

Soit un système fermé constitué d'un gaz parfait pur décrit par son équation d'état $pV = nRT$ et sa capacité calorifique à volume constant C_V telle que $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$, soit $dU = C_V dT$ avec l'hypothèse que U ne dépend que de T pour un gaz parfait pur et C_V est constante.

- Q1.** Déterminez l'expression de la variation de U entre T_0 et T .
- Q2.** Déterminez l'expression de la variation de S entre (T_0, V_0) et (T, V) .
- Q3.** Déterminez l'expression de la variation de H entre T_0 et T .
- Q4.** Déterminez l'expression de la variation de S entre (T_0, p_0) et (T, p) .
- On posera $V_0 = nR \frac{T_0}{p_0}$ et $V = nR \frac{T}{p}$.
- Q5.** Déterminer l'expression de $d\mu$ en utilisant que $G = \mu \times n$ et l'identité thermodynamique de l'enthalpie libre.
- Q6.** Déterminer l'expression de la variation de μ entre (T, p_0) et (T, p) .

- Interpréter et utiliser correctement les notation d et δ pour des transformations infinitésimale et/ou des échelles mésoscopique.
- Savoir utiliser les principes et identités thermodynamiques sous forme infinitésimale et/ou massique.
- Définir et exploiter G comme potentiel thermodynamique d'une transformation isobare et isotherme.
- Définir et relier les potentiels chimiques μ avec le potentiel thermodynamique G d'un système thermodynamique.