

Thermodynamique

Bilan de grandeurs extensives

1. Définitions

Système thermodynamique Un système thermodynamique \mathcal{S} est défini par une surface fermée Σ , appelée **frontière**. Elle sépare l'espace en deux parties : le système (l'intérieur), le « reste de l'univers » (l'extérieur).

Grandeur intensive Une grandeur intensive est définie localement ; elle est indépendante de la taille du système. Exemples : température, pression, masse volumique.

Grandeur extensive Une grandeur extensive est définie sur la totalité du système ; elle est additive lors de la réunion de deux systèmes disjoints. Exemples : masse, volume, charge électrique.

- Par convention, on compte positivement une grandeur reçue par le système.
- Le rapport de deux grandeurs extensives est intensif.
- Il existe des grandeurs qui ne sont ni intensives, ni extensives.

2. Notation d et δ

La notation dX représente la **variation élémentaire** (ou l'accroissement élémentaire) de la grandeur X . On peut l'écrire comme la différence entre deux valeurs, par exemple entre la valeur « finale » et la valeur « initiale » : $dX = X(t + dt) - X(t)$.

La notation δX représente une petite **quantité** de « X », par exemple la quantité de grandeur X échangée avec l'extérieur, ou créée au sein du système. On ne peut pas l'écrire comme la différence entre deux valeurs.

Dans le cas d'une évolution quelconque (non infinitésimale), la variation d'une grandeur est notée ΔX , tandis qu'une quantité est notée X .

	Évolution élémentaire	Évolution quelconque
Variation de X	dX	ΔX
Quantité de X	$\delta X_{\text{processus}}$	$X_{\text{processus}}$

- L'indice « processus » précise le phénomène physique mis en jeu (échange, production, etc.).

3. Bilan de grandeur extensive

Soit une grandeur extensive X définie pour un système \mathcal{S} délimité par une frontière Σ . La variation $\Delta X = X(t_2) - X(t_1)$ de la grandeur X entre deux instants t_1 et t_2 s'écrit sous la forme générale

$$\Delta X = X_{\text{éch}} + X_{\text{prod}},$$

où $X_{\text{éch}}$ est la quantité de X échangée avec l'extérieur et X_{prod} est la quantité de X produite au sein du système.

- Les termes $X_{\text{éch}}$ et X_{prod} sont algébriques ; par convention, ils sont positifs si la grandeur X est effectivement reçue par le système.
- En considérant une durée élémentaire dt , le bilan s'écrit

$$dX = \delta X_{\text{éch}} + \delta X_{\text{prod}},$$

où $dX = X(t + dt) - X(t)$ est la variation de la grandeur X pendant dt .

- On peut être amené à considérer un système élémentaire (frontière délimitant un volume $d\tau$). La grandeur relative à ce système vaut dont $\delta X(t)$ (infiniment petit du premier ordre). Sa variation pendant dt est notée $d(\delta X) = \delta X(t + dt) - \delta X(t)$. Le bilan pendant une durée élémentaire dt s'écrit alors

$$d(\delta X) = \delta^2 X_{\text{éch}} + \delta^2 X_{\text{prod}},$$

les grandeurs $\delta^2 X_{\text{éch}}$ et $\delta^2 X_{\text{prod}}$ étant des infiniment petits d'ordre 2 (grandeurs relatives à un système élémentaire, pendant une durée élémentaire).

- Un système thermodynamique est défini par une frontière. Le terme d'échange correspond à un transfert de X à travers cette frontière.
- On peut écrire le terme d'échange comme le flux d'un vecteur densité de flux de X , noté \vec{J}_X : la quantité de X traversant la surface élémentaire orientée $d\vec{S}$ pendant la durée dt est donnée par $\delta^3 X_{\text{éch}} = \vec{J}_X \cdot d\vec{S} dt$. La quantité de X reçue par le système pendant dt est alors donnée par

$$\delta X_{\text{éch}} = \left(- \iint_{M \in \Sigma} \vec{J}_X(M) \cdot d\vec{S} \right) dt.$$

- Ne pas oublier le signe $-$: la surface fermée Σ est orientée vers l'extérieur (le flux *sortant* est positif), tandis que la quantité échangée δX est comptée positivement si elle est *reçue* par le système.

4. Grandeur conservative

Une grandeur extensive est dite **conservative** si $X_{\text{prod}} = 0$ en toutes circonstances.

Le bilan d'une grandeur conservative s'écrit alors

$$\Delta X = X_{\text{éch}}.$$

Si la grandeur relative au système varie, ce ne peut être que par échange avec l'extérieur (*via* un flux à travers la frontière).

- L'énergie et la charge électrique sont des grandeurs conservatives.

5. Le premier principe

Le premier principe est est **principe de conservation** :

- L'énergie d'un système est une grandeur extensive **conservative**.
- L'énergie d'un système est une fonction d'état, ainsi que l'énergie interne.

Conservation de l'énergie

- On a $E_{\text{prod}} = 0$ en toutes circonstances, et le bilan général s'écrit $\Delta E = E_{\text{éch}}$.
- Il existe deux modes de transfert d'énergie avec l'extérieur : le travail W et le transfert thermique Q . On a donc $E_{\text{éch}} = W + Q$. Le bilan devient $\Delta E = W + Q$.
- On définit l'énergie interne U du système par $U = e_c + e_p$, où e_c est son énergie cinétique microscopique (agitation thermique) et e_p son énergie potentielle interne (interaction entre ses constituants microscopiques).

L'énergie interne U est extensive¹ ; c'est une fonction d'état.

1. En fait, l'extensivité de l'énergie interne n'est qu'approchée.

- L'énergie totale du système est $E = U + E_{c,macro}$ où $E_{c,macro}$ est l'énergie cinétique macroscopique du système.

Le premier principe sous forme de bilan s'écrit donc

$$\Delta E = \Delta(U + E_{c,macro}) = W + Q,$$

où W est le travail des forces ne dérivant pas d'une énergie potentielle.

Quelques cas particuliers :

- Variations négligeables de $E_{c,macro}$. On a alors $\Delta U = W + Q$. C'est le cas le plus fréquent dans le cours de thermodynamique².

- Variations négligeables de U , transfert thermique Q négligeable, d'où $\Delta(E_{c,macro}) = W$; on retrouve le théorème de l'énergie cinétique.

Si E_p est l'énergie potentielle dont dérivent les forces conservatives³, on a $W = -\Delta E_p + W'$ où W' est le travail des forces non conservatives. On retrouve alors le théorème de l'énergie mécanique :

$$\Delta(E_{c,macro} + E_p) = W',$$

$E_m = E_{c,macro} + E_p$ représentant l'énergie mécanique du système.

E et U sont des fonctions d'état

- Leur variation au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final; elle est indépendante du chemin suivi.
- Une transformation est dite cyclique si l'état initial est égal à l'état final. Pour un cycle, on a donc $\Delta U = 0$.
- Les grandeurs W et Q ne sont pas des variations d'énergie, mais des quantités d'énergie échangées entre deux états. Elles dépendent du chemin suivi entre deux états donnés.

6. Le second principe

Le second principe est un **principe d'évolution** :

- L'entropie d'un système est une grandeur extensive **non conservative**, avec $S_{prod} \geq 0$, l'égalité correspondant au cas limite des transformations réversibles.
- L'entropie d'un système est une fonction d'état.

Caractère non conservatif de l'entropie

- Le second principe sous forme de bilan s'écrit

$$\Delta S = S_{éch} + S_{prod}.$$

- Le terme d'échange est relié au transfert thermique reçu par le système :

- Pour une transformation adiabatique⁴ : $S_{éch} = 0$.

L'entropie d'un système isolé — ou calorifugé — ne peut que croître : $\Delta S = S_{prod} \geq 0$.

- L'entropie permet de définir la *flèche du temps*, c'est-à-dire l'orientation du temps du passé vers le futur, par le signe du terme de production d'entropie.

2. Mais pas toujours : penser au problème de la tuyère où tout l'intérêt est la variation de $E_{c,macro}$...

3. Attention : le terme « conservative » n'a pas du tout le même sens dans les expressions « grandeur conservative » et « force conservative »...

4. Pas d'échanges thermiques. Ce résultat est donc *a fortiori* vrai pour un système isolé.

- Pour une transformation monotherme : $S_{éch} = \frac{Q}{T_s}$, où T_s est la température de la source de chaleur.

- Pour une transformation polytherme : $S_{éch} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_{s,i}}$, où $T_{s,i}$ est la température de la i -ième source de chaleur.

S est une fonction d'état

- Sa variation au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final; elle est indépendante du chemin suivi.
- Une transformation est dite cyclique si l'état initial est égal à l'état final. Pour un cycle, on a donc $\Delta S = 0$.
- Dans le cas d'une transformation cyclique polytherme, on retrouve l'**inégalité de Clausius** :

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_{s,i}} \leq 0,$$

où Q_i est le transfert thermique reçu par le système de la source de chaleur à la température $T_{s,i}$.

Démonstration à connaître :

Bilan entropique : $\Delta S = S_{éch} + S_{prod} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{s,i}} + S_{prod}$. Pour une transformation cyclique, $\Delta S = 0$

car S est une fonction d'état, donc $\sum_i \frac{Q_i}{T_{s,i}} = -S_{prod}$. De $S_{prod} \geq 0$ il vient $\sum_i \frac{Q_i}{T_{s,i}} \leq 0$, l'égalité correspondant au cas limite de la réversibilité.