

# Formalisme et principes de la thermodynamique

par **Louis SCHUFFENECKER**

*Docteur ès sciences*

*Ingénieur de l'École nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC-Nancy)*

*Directeur des formations à l'École des mines de Nancy (EMN)*

*Professeur à l'ENSIC et à l'EMN*

**Jean-Noël JAUBERT**

*Docteur en chimie-physique*

*Ingénieur de l'École supérieure de chimie de Marseille*

*Maître de conférences à l'ENSIC*

et **Roland SOLIMANDO**

*Docteur en chimie-physique*

*Ingénieur de l'École supérieure de chimie de Marseille*

*Maître de conférences à l'ENSIC*

|  |              |
|--|--------------|
| <b>1. Les systèmes thermodynamiques</b> .....            | AF 4 040 - 2 |
| <b>2. Grandeurs molaires</b> .....                       | — 5          |
| <b>3. Transformations d'un système chimique</b> .....    | — 8          |
| <b>4. Premier principe de la thermodynamique</b> .....   | — 10         |
| <b>5. Deuxième principe de la thermodynamique</b> .....  | — 13         |
| <b>6. Fonctions thermodynamiques énergétiques</b> .....  | — 17         |
| <b>7. Troisième principe de la thermodynamique</b> ..... | — 20         |
| <b>8. Systèmes ouverts</b> .....                         | — 21         |

**L**a thermodynamique, à l'instar des autres sciences exactes (mécanique, électromagnétisme), repose sur un nombre limité de postulats (ou principes) découverts par voie **inductive** à partir de très nombreuses observations expérimentales, de natures très variées.

A partir de ces postulats, grâce à la possibilité de mettre en œuvre un formalisme mathématique rigoureux, on établit de façon **déductive** les expressions des lois scientifiques (d'où l'appellation « sciences exactes »).

L'origine expérimentale et macroscopique des lois de la thermodynamique fait que celles-ci sont indépendantes de toute connaissance préalable de la structure intime de la matière et possèdent un caractère général et rigoureux.

Dans le présent article, on applique les lois de la thermodynamique aux systèmes chimiques, c'est-à-dire à des quantités de matière susceptibles de subir des transformations. La réalité est complexe et sa représentation mathématique constitue une modélisation dans laquelle certaines grandeurs, définies comme des propriétés du système, sont en fait des grandeurs mathématiques abstraites qui, par suite de leur importance, sont très utilisées et deviennent alors familières.

Si on considère un récipient contenant un liquide, on admet aisément que sa température puisse être uniforme, par contre, on sait que la pression au fond est supérieure à celle qui règne à sa surface. L'expérience (encore elle !) montre que les propriétés d'un liquide dans les conditions usuelles ne dépendent que très faiblement de la pression, on peut donc légitimement négliger l'influence de la pression. Dans ces conditions, la description et les calculs qui en découlent sont simplifiés, mais il ne faut jamais oublier l'hypothèse simplificatrice et ses limites de validité.

Ainsi, le système thermodynamique de base à partir duquel on va établir des lois thermodynamiques applicables aux systèmes chimiques est supposé être à **pression et à température uniformes**. D'autres hypothèses simplificatrices sont ajoutées, ce qui conduit au système « thermoélastique monophasique uniforme ». Ce **modèle macroscopique** permet de décrire très convenablement les systèmes chimiques (réactifs ou non).

Les systèmes industriels sont caractérisés par le fait que, très souvent, ils fonctionnent en « systèmes ouverts » c'est-à-dire avec des transferts de matière. Les lois de la thermodynamique sont encore applicables et si l'installation est dans un **état stationnaire**, les relations sont d'une remarquable simplicité au regard de la complexité de l'ensemble.

## 1. Les systèmes thermodynamiques

### 1.1 Définitions

On appelle **système thermodynamique** (ou système) la matière contenue dans une portion de l'Univers délimitée par une **enveloppe** qui en fixe le **volume**.

L'espace qui n'appartient pas au système thermodynamique est appelé **milieu extérieur**. Dans chaque étude particulière dont le système thermodynamique constitue l'objet, il importe de définir avec précision l'enveloppe qui, outre son rôle de frontière, possède des propriétés caractéristiques lui permettant :

- soit d'isoler totalement le système thermodynamique du reste de l'Univers ;
- soit d'autoriser certains **transferts** avec le milieu extérieur (énergie, matière).

#### ■ Système thermodynamique isolé

Un système thermodynamique est **isolé** lorsque son enveloppe interdit tout transfert avec le milieu extérieur. Dans ce cas, il n'existe aucune relation entre les phénomènes qui se produisent au sein du système et ceux qui se produisent à l'extérieur.

#### ■ Système thermodynamique fermé

Un système thermodynamique est **fermé** lorsque son enveloppe interdit tout transfert de matière avec le milieu extérieur, toutefois les transferts d'énergie sont possibles.

**La masse totale d'un système fermé reste constante.**

**Nota :** un système thermodynamique isolé est un cas particulier de système fermé.

#### ■ Système thermodynamique ouvert

Un système thermodynamique est **ouvert** lorsque son enveloppe autorise des transferts de matière avec le milieu extérieur.

### 1.2 Grandeurs d'état

#### 1.2.1 État thermodynamique et grandeurs d'état

L'ensemble des valeurs de toutes les propriétés mesurables d'un système thermodynamique et, par conséquence, de toutes les propriétés définies à partir de celles-ci, définit l'**état thermodynamique** de ce système. Ces propriétés sont appelées **grandeurs d'état**.

Si, à deux instants différents,  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , **une au moins** des grandeurs d'état a des valeurs distinctes, les deux états du système aux instants considérés sont distincts. Les grandeurs d'état sont nombreuses mais, si leurs valeurs caractérisent bien l'état thermodynamique à l'instant considéré, elles sont toutefois indépendantes de l'histoire du système.

**Exemple :** une quantité d'eau liquide dont la température est  $t = 20\text{ °C}$  est dans un état caractérisé notamment par cette température  $t$ . Celle-ci participe à la définition de l'état thermodynamique de l'eau mais la méthode utilisée pour obtenir la valeur de  $20\text{ °C}$  n'intervient absolument pas.

Nous pouvons citer, comme grandeurs d'état, la température, la pression, le volume, la masse, la viscosité, l'indice de réfraction, la résistivité électrique, la constante diélectrique.

#### 1.2.2 Grandeurs d'état extensives et intensives

Deux systèmes sont **adjacents** lorsqu'ils n'ont aucun point commun, si ce n'est au niveau de leurs enveloppes respectives.

Considérons un système thermodynamique de volume  $V$  partagé en  $N$  sous-systèmes  $i$  adjacents de même volume  $v_i = v = V/N$ .

Si, quelle que soit la valeur de  $N$ , tous les sous-systèmes sont identiques, c'est-à-dire indiscernables du point de vue des valeurs des grandeurs d'état, alors le système est **uniforme**.

**Exemple :** le volume  $v$  peut être aussi petit que l'on veut, mais il faut qu'il contienne suffisamment de matière pour que le nombre d'atomes ou de molécules permette de définir des grandeurs d'état macroscopiques telles que la température et la pression. Le plus petit sous-système remplissant cette condition constitue un « point » du système chimique.

L'examen des propriétés des sous-systèmes identiques issus d'un système uniforme permet de mettre en évidence **deux familles** de grandeurs d'état.

■ La **première famille** est constituée par des grandeurs d'état dont les valeurs  $z$ , à l'instar du volume  $v = V/N$ , sont déduites de la valeur  $Z$  de la propriété correspondante du système d'origine selon la même relation :

$$z = \frac{Z}{N}$$

Ces grandeurs d'état sont des **grandeurs d'état extensives** caractérisées par le fait que leurs valeurs dépendent de la « taille » du système (volume, masse, résistance électrique...).

Dans un système thermodynamique, toute propriété extensive a une valeur unique, caractéristique de l'état. On dit qu'on a une **grandeur totale**.

**Exemple** : tout système thermodynamique a **une** masse totale, **un** volume total, etc.

■ La **deuxième famille** est constituée par les grandeurs d'état qui ne sont pas extensives. Ce sont des **grandeurs d'état intensives** caractérisées par le fait que leurs valeurs sont indépendantes de la quantité de matière constituant le système uniforme. Ce sont des **grandeurs locales**, définies en chaque point du système (température, pression, masse volumique...).

Les valeurs des grandeurs d'état intensives peuvent varier d'un point à un autre du système de façon continue (ou discontinue). Elles sont donc susceptibles d'être représentées à l'aide de fonctions mathématiques des coordonnées spatiales :  $I = I(x, y, z \dots)$ .

**Généralisation** : bien que présentée à partir d'un système particulier (uniforme), la distinction entre grandeurs d'état extensives et grandeurs d'état intensives est immuable car elle ne résulte pas d'un choix, mais traduit une réalité physique.

### 1.2.3 Additivité des grandeurs d'état extensives

**Les grandeurs d'état extensives sont additives.**

Considérons deux systèmes A et B distincts dans lesquels une propriété extensive  $X$  a respectivement les valeurs  $X_A$  et  $X_B$ . La valeur de cette propriété pour le système  $A \cup B$ , résultant de la réunion des systèmes A et B, est la somme des valeurs  $X_A$  et  $X_B$  (figure 1) :

$$X_{A \cup B} = X_A + X_B$$

**Exemple** : soient deux blocs de cuivre A et B ayant respectivement un volume  $V_A$  et un volume  $V_B$  que l'on réunit de façon à les rendre adjacents, on observe alors que :

$$V_{A \cup B} = V_A + V_B$$

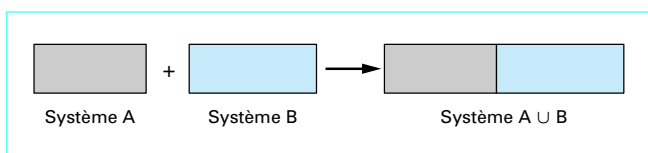


Figure 1 – Additivité des propriétés extensives

**Nota** : il ne faut pas confondre **réunion** et **mélange**. Dans ce dernier cas, il faut être très vigilant car la plupart des propriétés extensives ne vérifient pas la loi d'additivité. Ainsi, lorsque l'on mélange un litre d'eau et un litre de méthanol, le mélange obtenu a un volume différent de deux litres.

## 1.3 Phases uniformes

### 1.3.1 Définition d'une phase

Un système est constitué par une phase unique (système **monophasique**) lorsque **toutes** les grandeurs intensives sont des **fonctions continues** des coordonnées spatiales. Dans un tel système, l'état physique de la matière est unique : *solide, liquide ou gaz*.

Si une au moins des propriétés intensives est une **fonction discontinue** des coordonnées spatiales, le système est constitué de plusieurs phases (système **polyphasique**). Les surfaces de discontinuité constituent les *limites de phase*.

Une **phase** est caractérisée par l'ensemble des grandeurs intensives du **système** monophasique.

- Les gaz sont **en général** parfaitement **miscibles** et forment dans ces conditions des mélanges monophasiques.
- Les liquides peuvent n'être que partiellement miscibles. Dans ce cas, le système est polyphasique et on a une **démixtion**.
- Les solides peuvent parfois former des systèmes monophasiques (*solutions solides*) mais, le plus souvent, chaque espèce chimique solide constitue une phase distincte.

### 1.3.2 Définition d'une phase uniforme

Lorsque **chaque** grandeur d'état intensive a une valeur **unique en tout point** d'un système, celui-ci est alors **monophasique et uniforme**. Dans ce cas on dit aussi que les grandeurs d'état intensives sont uniformes. Il en résulte que les fonctions mathématiques représentatives de ces grandeurs d'état intensives sont indépendantes des coordonnées spatiales.

**Nota** : Une grandeur intensive peut varier en fonction du temps tout en restant uniforme.

On utilise souvent l'expression « *phase homogène* » au lieu de « *phase uniforme* »

La description d'un système polyphasique s'appuie généralement sur des modèles de représentation qui supposent a priori que les différentes phases sont uniformes.

**Nota** : le système biphasique comportant une phase dispersée B dans une phase uniforme A peut être représenté comme un système à deux phases uniformes si les *interactions surfaciques* sont *négligeables* et si l'on a effectivement les mêmes valeurs de toutes les propriétés intensives en tout point des différents sous-systèmes B (figure 2).

#### Remarque importante

Considérons deux systèmes uniformes A et B de masses différentes et tels que toutes leurs propriétés intensives (température, pression, composition chimique...) soient identiques. Les deux systèmes ne diffèrent alors que par leurs propriétés extensives (masse, volume...). *Les phases respectives qui les constituent sont identiques.*

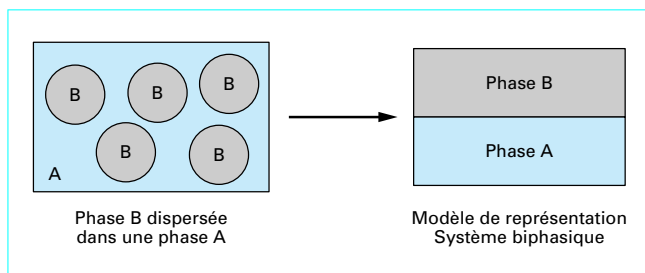


Figure 2 – Représentation d'un système biphasique

Pour définir une *phase*, il suffit de connaître ses propriétés intensives, alors que pour définir un système chimique uniforme, il faut également préciser la valeur d'au moins une grandeur d'état extensive, ce qui permet de connaître la quantité totale de matière. Par exemple, on peut décrire les propriétés de l'eau liquide uniquement avec des grandeurs intensives (température, pression, indice de réfraction...); dans ce cas, on a défini une phase. Par contre, si en plus de ces informations, on précise la valeur du volume total, alors on a défini un système monophasique.

## 1.4 Composition chimique d'une phase uniforme

Lorsque la nature des constituants ainsi que la composition sont des informations nécessaires à l'étude du système, on qualifie ce dernier de **système chimique**. La **composition chimique globale** est définie par les quantités de chaque espèce  $i$  présente et identifiée. Ces quantités  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_r$  sont exprimées en moles (symbole : mol).

Lorsque le système chimique est uniforme, on peut définir des grandeurs d'état intensives pour caractériser la composition de la phase.

### 1.4.1 Titres

#### ■ Titre molaire

On appelle *titre* (ou *fraction*) *molaire* d'un constituant  $i$  d'un système uniforme, la grandeur sans dimension définie par :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i x_i = 1$$

Une règle usuelle est adoptée, qui consiste à noter  $x_i$  un titre molaire lorsque la phase décrite est liquide ou solide, et  $y_i$  lorsque celle-ci est gazeuse.

#### Interprétation statistique

Considérons un sac contenant  $N$  billes parfaitement mélangées et appartenant à  $r$  familles de couleur distinctes ; soit  $n_i$  le nombre de billes de la famille correspondant à la couleur  $i$ . La distribution des billes étant aléatoire, on définit la probabilité  $P_i$  pour qu'un tirage au sort conduise à extraire une bille de couleur  $i$ , par :

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i P_i = 1$$

Cette relation est comparable à celle qui définit le titre molaire.

Le titre molaire  $x_i$  d'un constituant  $i$  d'une phase uniforme s'interprète comme étant la probabilité pour qu'une molécule choisie au hasard soit une molécule  $i$ .

Le titre molaire est la variable de composition la plus utilisée.

#### ■ Titre massique

On appelle *titre* (ou *fraction*) *massique* d'un constituant  $i$  d'un système uniforme, la grandeur  $w_i$  sans dimension définie par :

$$w_i = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i w_i = 1$$

$M_i$  représente la masse molaire du constituant  $i$ .

Le titre massique est fréquemment utilisé en métallurgie.

#### ■ Titre volumique

On appelle *titre* (ou *fraction*) *volumique* d'un constituant  $i$  d'un système uniforme, la grandeur sans dimension définie par :

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i} \quad \text{avec} \quad \sum_i \varphi_i = 1$$

$V_i$  représente le volume occupé dans la phase par le composé  $i$  (difficile à estimer).

Le titre volumique est d'un emploi délicat et peu courant.

### 1.4.2 Concentrations

#### ■ Concentration molaire

On appelle *concentration molaire* (ou *concentration en quantité de matière*) d'un constituant  $i$  d'un système uniforme le quotient de la quantité de matière  $n_i$  par le volume total  $V$  du système.

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

La concentration molaire n'est pas une grandeur *adimensionnelle*, elle peut s'exprimer en mol.m<sup>-3</sup>, mol.L<sup>-1</sup>...

#### Remarque

Il est possible de faire varier le volume d'un système chimique sans que, pour autant, sa composition globale en soit affectée ( $n_1, n_2, \dots, n_r$  invariants). Dans ce cas, les variables de concentration changent de valeur puisqu'elles sont définies par rapport au volume total du système chimique étudié. Elles ne caractérisent la composition de façon biunivoque que si le volume est constant, ce qui limite le champ d'application.

La concentration molaire est une variable peu utilisée en thermodynamique chimique.

#### ■ Concentration massique

La *concentration massique* (ou *concentration en masse*) d'un constituant  $i$  d'un système uniforme, est le quotient de sa masse par le volume  $V$  du système. Elle s'exprime en kg.L<sup>-1</sup> ou en kg.dm<sup>-3</sup> ou en kg.m<sup>-3</sup>.

La concentration massique n'est pas utilisée en thermodynamique chimique.

### 1.4.3 Molalité d'un soluté

Dans un système chimique monophasique liquide, si l'un des constituants est en quantité très prédominante, il est appelé **solvant**, les autres constituants sont les **solutés** (espèces dissoutes dans le solvant). Un tel système constitue une **solution liquide diluée** dont la composition globale est caractérisée par les quantités  $n_1, \dots, n_i, \dots, n_{r-1}$  (solutés) et  $n_s$  (solvant).

On appelle **molalité**  $m_i$  d'un soluté  $i$  d'une solution liquide diluée, la quantité de ce soluté rapportée à un kilogramme de solvant. Elle

est, par conséquent, le quotient de la quantité  $n_i$  par la masse totale du solvant exprimée en kilogrammes.

$$m_i = \frac{1000 \times n_i}{n_s M_s}$$

avec  $M_s$  masse molaire du solvant exprimée en **grammes par mole** ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

De par sa définition, la molalité n'est pas une grandeur sans dimension. Elle s'exprime en **mol.kg<sup>-1</sup>**.

Les titres molaires des  $r$  constituants d'une solution liquide diluée sont calculables à partir des valeurs des  $r-1$  molalités des solutés, à condition de connaître la nature du solvant.

$$x_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{r-1} m_i + \frac{1000}{M_s}} \quad \text{et} \quad x_s = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$$

avec  $M_s$  masse molaire du solvant exprimée en **grammes par mole** ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Pour les solutions aqueuses :

$$M_s = 18,01534 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad 1000/M_s = 55,50825 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}.$$

Les molalités sont couramment utilisées dans l'étude des **solutions aqueuses d'électrolytes**.

#### Remarque générale

Dans des expressions mathématiques telles que  $\ln(x)$ ,  $\exp(x)$  ..., la grandeur  $x$  est obligatoirement un nombre, c'est-à-dire une grandeur adimensionnelle.

Il n'est donc pas possible de définir  $\ln(z)$  si  $z$  est une grandeur d'état ayant une dimension (par exemple, une concentration, une molalité ou une pression) ; si, par contre,  $z$  en est une **mesure dans une unité  $Z^0$  préalablement définie** (c'est-à-dire un nombre) ( $c^0$ ,  $m^0$ , ou  $p^0$  dans le présent exemple), l'expression  $\ln(z)$  a une signification.

En toute rigueur, il faudrait écrire  $\ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right)$ ,  $\ln\left(\frac{m_i}{m^0}\right)$  ou  $\ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$ ,

mais des conventions d'usage préconisent parfois d'exprimer **systématiquement** certaines grandeurs dans une unité particulière ; ainsi les concentrations molaires sont souvent exprimées en **molarité**, c'est-à-dire en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (dans ce cas  $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ; pour les molalités il n'y a pas d'ambiguïté puisque l'unité est fixée par définition ( $m^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ; par contre, pour les pressions, il n'en va pas de même et il faut préciser le choix de l'unité.

On tolère l'écriture d'expressions mathématiques telles que  $\ln(c_i)$ ,  $\ln(m_i)$ ,  $\exp(c_i)$ ,  $\exp(m_i)$  étant entendu que, dans ce cas,  $c_i$  et  $m_i$  sont des mesures de molarité ou de molalité.

## 2. Grandeurs molaires

### 2.1 Équations d'état d'une phase uniforme

#### 2.1.1 Degré de liberté d'une phase uniforme

Par définition, une phase uniforme est entièrement caractérisée par l'ensemble des valeurs des grandeurs d'état **intensives**, mais

l'expérience montre qu'il suffit de choisir les valeurs d'un **nombre limité** d'entre elles pour **définir complètement l'état** d'une phase uniforme, c'est-à-dire pour **imposer** la valeur de toutes les autres.

On appelle **degré de liberté d'une phase uniforme**, le **nombre minimal** de grandeurs d'état intensives dont les valeurs définissent un état de cette phase. Le degré de liberté est aussi le **nombre maximal** de grandeurs d'état indépendantes de la phase, c'est-à-dire auxquelles on peut imposer une valeur arbitraire.

Ainsi, lorsque le degré de liberté d'une phase est  $q$ , on peut choisir  $q$  grandeurs d'état intensives parmi l'ensemble disponible et les faire varier indépendamment les unes par rapport aux autres ; à **chaque jeu de valeurs correspond alors un état de la phase**. Cette possibilité de choix permet d'attribuer librement le rôle de **variables indépendantes** à certaines grandeurs d'état (intensives) d'une phase uniforme. Les autres grandeurs d'état (intensives) de cette phase sont alors des **fonctions implicites** des variables choisies. Dans ce cas on utilise les termes « *variables d'état* » et « *fonctions d'état* ».

Le partage des grandeurs d'état en variables et en fonctions résulte donc d'un choix (de préférence judicieux !) adapté à l'étude. *Il est impératif que ce choix soit clairement explicité et maintenu en évidence au cours des calculs.*

#### Remarque générale

Soit une phase uniforme dont le degré de liberté est égal à 2. Toute propriété intensive  $I$  peut être définie comme une fonction d'état de deux variables (intensives) choisies arbitrairement, par exemple  $(T, P)$  ou  $(T, x)$ . Pour exprimer cette propriété, on est amené à définir deux fonctions mathématiques implicites *distinctes* qui, en toute rigueur, devraient être représentées par des symboles différents :

$$I = f(T, P) \quad \text{ou} \quad I = g(T, x)$$

En thermodynamique, et plus généralement en sciences physiques, on choisit de privilégier l'identification de la propriété  $I$  étudiée et non pas la fonction mathématique qui la représente. On utilise pour cela des conventions de notations usuelles : la pression est notée  $P$  ou  $p$ , la température  $T$  ou  $t$ ...

Ainsi, on écrit :

$$I = I(T, P) \quad \text{ou} \quad I = I(T, x)$$

**Le même symbole peut désigner des fonctions mathématiques distinctes.**

#### Conséquences

Si  $I = I(T, P)$ , il existe deux dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T$$

Si  $I = I(T, v)$ , les deux dérivées partielles sont notées :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_v \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial I}{\partial v}\right)_T$$

Puisque  $I(T, P)$  ne représente pas la même fonction mathématique que  $I(T, v)$ , on a :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_v \neq \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P$$

Cette écriture des dérivées partielles permet de visualiser simultanément et sans ambiguïté la grandeur d'état choisie comme fonction et celles qui le sont comme variables. *En thermodynamique chimique on utilise cette notation à l'exclusion de toute autre.*

### 2.1.2 Équations d'état d'une phase uniforme

Soit une phase uniforme dont le degré de liberté est égal à  $q$ . Si l'on choisit  $q + 1$  grandeurs d'état intensives,  $x_1, x_2, \dots, x_{q+1}$ , celles-ci ne sont pas indépendantes, ce qui implique l'existence d'une relation entre ces  $q + 1$  grandeurs. L'expression mathématique de cette relation constitue une **équation d'état** de la phase uniforme :

$$f(x_1, x_2, \dots, x_q, x_{q+1}) = 0$$

Il existe un grand nombre d'équations d'état puisque le nombre de possibilités de choix des variables est très grand.

Les études expérimentales des systèmes monophasiques uniformes (corps purs et mélanges) ont permis de mettre en évidence une propriété *caractéristique des fluides* valable aussi pour *les solides* (sous réserve d'être en deçà des limites d'élasticité de ces derniers).

**A composition constante modérée le degré de liberté d'une phase uniforme est égal à 2 et, par conséquent, ses équations d'état comportent 3 variables intensives :**

$$f(x_1, x_2, x_3) = 0$$

Parmi les variables d'état intensives, la température  $T$  et la pression  $P$  jouent un rôle particulièrement important ; il en est de même pour les équations d'état correspondantes :

$$f(T, P, x) = 0$$

$x$  est une grandeur d'état intensive quelconque.

## 2.2 Représentation mathématique d'une fonction d'état

### 2.2.1 Opérateur $\Delta$

Considérons un système quelconque qui passe d'un état (1) à un état (2) distinct au cours d'une *transformation*. Les grandeurs d'état (intensives et extensives) varient en passant d'un ensemble de valeurs caractéristiques de l'état (1) à un ensemble de valeurs caractéristiques de l'état (2).

On associe à cette transformation un **opérateur** noté  $\Delta_1^2$  qui signifie, pour une grandeur d'état (intensive ou extensive du système) donnée :

$$\Delta_1^2 \equiv \left( \begin{array}{c} \text{valeur dans} \\ \text{l'état final (2)} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{valeur dans} \\ \text{l'état initial (1)} \end{array} \right)$$

Soit : 
$$\Delta_1^2 Z \equiv Z(2) - Z(1).$$

Lorsque le contexte le permet, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté sur la nature des états initial et final, on simplifie la notation :

$$\Delta_1^2 Z \text{ sera noté } \Delta Z$$

**L'opérateur  $\Delta$  est exclusivement réservé à l'écriture d'une variation d'une grandeur d'état entre deux états thermodynamiques d'un système.**

### 2.2.2 Transformation infinitésimale d'un système chimique uniforme

Soit un système chimique uniforme dont le degré de liberté est  $q$ .

Un état quelconque de la *phase* est entièrement défini à l'aide de  $q$  variables d'état intensives **indépendantes**  $x_1, x_2, \dots, x_q$  choisies arbitrairement. Toutes les autres grandeurs d'état intensives sont

alors des fonctions, explicites ou non, des  $q$  variables. Soit  $I$  une telle *fonction d'état intensive* :

$$I = I(x_1, x_2, \dots, x_q)$$

Il est possible de faire varier les  $q$  variables  $x_i$  indépendamment les unes des autres ; par conséquent une **variation infinitésimale**  $dx_k$  de la variable d'état  $x_k$  effectuée en maintenant constantes toutes les autres variables d'état  $x_j$  conduit à une variation  $dI_k$  de la fonction d'état  $I$  qui peut se mettre sous la forme différentielle :

$$dI_k = B_k dx_k$$

Les coefficients différentiels  $B_k$  sont a priori des fonctions des  $q$  variables d'état.

$$B_k = B_k(x_1, \dots, x_q)$$

$dI_k$  représente la contribution spécifique de la variable d'état  $x_k$  dans la variation de la fonction d'état  $I$ . Si on répète cette opération successivement sur l'ensemble des  $q$  variables d'état intensives, la variation de  $I$  qui en résulte est la somme de toutes les contributions spécifiques :

$$dI = \sum_{k=1}^q B_k dx_k \tag{1}$$

La variation d'une grandeur d'état *entre deux états (1) et (2) entièrement définis* ne dépend pas de la nature de la transformation.

$$\Delta I = I(2) - I(1) = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} \sum_{k=1}^q B_k dx_k$$

Cela signifie que l'intégration de la relation différentielle (1) conduit à des résultats indépendants du chemin d'intégration choisi.

#### Conséquence très importante

La forme mathématique (1) de la différentielle d'une fonction d'état intensive est toujours une **différentielle totale exacte** par rapport aux  $q$  variables d'état indépendantes.

En conséquence, les coefficients différentiels  $B_k$  des variables d'état  $x_k$  sont les *dérivées partielles* de la fonction d'état par rapport à ces dernières :

$$B_k \equiv \left( \frac{\partial I}{\partial x_k} \right)_{x_{jk}}$$

La différentielle d'une fonction d'état intensive  $I$  s'écrit :

$$dI = \sum_{k=1}^q \left( \frac{\partial I}{\partial x_k} \right)_{x_{jk}} dx_k \tag{2}$$

#### Extension aux systèmes uniformes

Soit un système constitué par une certaine quantité totale  $n_{\text{tot}}$  (mol) de matière. Si  $n_i$  sont les quantités de chaque constituant  $i$  du système, on a :

$$n_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^r n_i$$

A toute propriété extensive (grandeur totale)  $Z$ , on associe une **grandeur molaire totale**  $z$  définie par :

$$z = \frac{Z}{n_{\text{tot}}} \tag{3}$$

**Exemple** : volume molaire total, énergie molaire totale...

Les grandeurs molaires totales sont des grandeurs d'état *intensives* caractéristiques de la phase.

**Conséquences**

a) On peut distinguer deux sortes de grandeurs d'état intensives dans un système uniforme :

- les *grandeurs molaires*, définies à partir de grandeurs totales (extensives) ;
- les *grandeurs intensives intrinsèques* qui ne sont pas définies à partir de grandeurs extensives (température, pression, indice de réfraction...).

b) On peut définir une expression différentielle d'une grandeur totale  $Z = nz$  d'un système uniforme :

$$dZ = n_{\text{tot}} dz + z dn_{\text{tot}}$$

Cette expression générale peut être appliquée à un système ouvert.

**Cas particulier** : système fermé, uniforme, à composition constante

On démontre que, dans ce cas :

**un système fermé, uniforme, à composition constante, a le même degré de liberté que la phase qui le constitue.**

Une grandeur totale  $Z$  d'un système uniforme fermé à composition constante peut être choisie comme *fonction d'état* et n'importe quelle autre grandeur d'état, **extensive ou intensive** peut servir de *variable d'état*.

Par conséquent, l'expression différentielle d'une fonction d'état extensive  $Z$  est de la forme (4) :

$$dZ = \sum_{i=1}^q \left( \frac{\partial Z}{\partial x_k} \right)_{x_{j \neq k}} dx_k \tag{4}$$

avec  $x_k$  variables d'état intensives ou extensives.

### 2.2.3 Équation d'état volumique

Le degré de liberté d'un système chimique monophasique à composition constante étant égal à 2, toute grandeur molaire totale  $z$  vérifie une équation d'état de la forme :

$$f(z, T, P) = 0$$

Lorsque  $z = v$  (volume molaire total), l'équation d'état correspondante est appelée *équation d'état volumique* :

$$f(P, v, T) = 0$$

### 2.2.4 Cas des systèmes polyphasiques

Le système polyphasique est constitué par une quantité totale de matière  $n_{\text{tot}}$  répartie dans  $\varphi$  phases (notées  $\alpha, \beta, \dots$ ) qui correspondent à autant de sous-systèmes. Le modèle de description d'un tel système s'appuie sur l'hypothèse simple suivante :

les sous-systèmes sont adjacents et chacun est uniforme.

Soit une grandeur extensive  $Z$  du système ; à chaque sous-système monophasique  $k$  correspond une grandeur totale  $Z_k$  :

$$Z_k = n_k z_k$$

$n_k$  est la quantité totale de matière du sous-système  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, \varphi$ ).

Les grandeurs extensives étant additives, on a :

$$Z_{\text{total}} = n_{\alpha} z_{\alpha} + n_{\beta} z_{\beta} + \dots = \sum_{k=1}^{\varphi} n_k z_k$$

La grandeur molaire totale du système polyphasique est définie par :

$$z = \frac{Z_{\text{total}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_{\alpha} z_{\alpha} + n_{\beta} z_{\beta} + \dots + n_k z_k + \dots + n_{\varphi} z_{\varphi}}{n_{\alpha} + n_{\beta} + \dots + n_k + \dots + n_{\varphi}}$$

Si on définit la fraction de matière présente dans la phase  $k$  par

$$X_k = \frac{n_k}{n_{\text{tot}}}$$

$$z = \sum_{k=1}^{\varphi} X_k z_k \tag{5}$$

## 2.3 Grandeurs molaires partielles

### 2.3.1 Postulat

Toute propriété extensive d'un système monophasique uniforme peut être représentée mathématiquement par une fonction de la **température  $T$** , de la **pression  $P$** , et des **quantités de matière  $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_r$**  soit :

$$Z = Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_r)$$

#### Observations expérimentales

Considérons un *système uniforme* caractérisé par sa température  $T$ , sa pression  $P$  et sa composition globale  $n_1, \dots, n_j, \dots, n_r$ .

Si, à **température et pression constantes**, on multiplie les quantités  $n_1, n_2, \dots, n_r$  par le même coefficient  $\lambda$ , l'*expérience* montre que, *pour le système résultant* :

- a) toutes les grandeurs d'état intensives (en particulier les grandeurs molaires totales) sont identiques à celles du système initial ;
- b) toutes les grandeurs d'état extensives (grandeurs totales) ont des valeurs obtenues en multipliant par  $\lambda$  celles du système initial (additivité).

La fonction mathématique, dont l'existence a été postulée ci-dessus, doit traduire cette observation, soit :

$$Z(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_r) = \lambda Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r) \tag{6}$$

**Cette relation met en évidence que la fonction  $Z(T, P, n_1, \dots, n_r)$  est une fonction homogène d'ordre 1 par rapport aux variables  $n_1, \dots, n_r$ .**

**Nota** : dans tous les cas, la multiplication par  $\lambda$  des quantités de matière ne modifie pas les titres molaires  $x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_r$ .

#### Rappel : fonction homogène d'ordre $\alpha$

Une fonction est homogène d'ordre  $\alpha$  par rapport à des variables  $x_j$ , si elle vérifie la relation :

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_j, \dots, \lambda x_r) = \lambda^{\alpha} f(x_1, \dots, x_j, \dots, x_r)$$

Le théorème d'Euler formule l'identité suivante :

$$x_1 \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_{j \neq 1}} + \dots + x_j \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right)_{x_{j \neq i}} + \dots + x_r \left( \frac{\partial f}{\partial x_r} \right)_{x_{j \neq r}} \equiv \alpha f(x_1, \dots, x_j, \dots, x_r) \tag{7}$$

L'application de l'identité (7) aux grandeurs extensives d'un système uniforme conduit à :

$$Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r) \equiv \sum_{i=1}^r n_i \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (8)$$

### 2.3.2 Grandeurs molaires partielles

On appelle **grandeur molaire partielle** d'un constituant  $i$  d'un système uniforme, la grandeur  $\bar{z}_i$  définie à partir de la propriété extensive  $Z$  :

$$\bar{z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (9)$$

Cette définition est stricte ; il s'agit d'une dérivation à  $T$  et  $P$  constants.

L'identité d'Euler s'écrit alors :

$$Z(T, P, n_1, \dots, n_r) \equiv \sum_{i=1}^r n_i \bar{z}_i \quad (10)$$

Si l'on divise  $Z$  par  $n_{\text{tot}}$ , on obtient :

$$z = \sum_{i=1}^r x_i \bar{z}_i$$

### 2.3.3 Résumé

#### Relations fondamentales de description des systèmes uniformes

Grandeur molaire partielle (définition) :  $\bar{z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

Grandeur totale (identité d'Euler) :  $Z \equiv \sum_{i=1}^r n_i \bar{z}_i$

Grandeur molaire totale (identité d'Euler) :  $z \equiv \sum_{i=1}^r x_i \bar{z}_i$

**Z est une grandeur d'état extensive**

**Nota** : dans le cas d'un corps pur  $i$  monophasique uniforme, on a un seul constituant, ce qui a pour conséquence que les grandeurs molaires totales et partielles sont identiques.

### 2.3.4 Relation de Gibbs-Duhem

En différenciant la relation (10), on obtient :

$$dZ = \sum_{i=1}^r n_i d\bar{z}_i + \sum_{i=1}^r \bar{z}_i dn_i \quad (11)$$

Nous avons admis auparavant qu'une fonction d'état extensive  $Z$  d'un système uniforme est représentable à l'aide d'une fonction mathématique des variables d'état indépendantes  $T, P, n_1, \dots, n_r$ .

La différentiation de cette fonction conduit à l'expression :

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^r \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

En identifiant cette expression avec la relation (11), on obtient la relation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_{i=1}^r n_i d\bar{z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP \quad (12)$$

Cette relation traduit le fait que, dans un système uniforme, les grandeurs molaires partielles  $\bar{z}_i$ , dérivées d'une grandeur d'état extensive  $Z$  donnée, ne constituent pas un ensemble de variables intensives indépendantes.

**La relation de Gibbs-Duhem constitue une contrainte absolue dans la modélisation des propriétés thermodynamique des systèmes uniformes.**

A température et pression constantes, il vient :

$$\sum_i n_i d\bar{z}_i = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i x_i d\bar{z}_i = 0 \quad (13)$$

$(T, P) = \text{constantes}$

## 3. Transformations d'un système chimique

Un système thermodynamique fermé ne peut subir un cycle de transformations, c'est-à-dire passer d'un état initial (1) à un état (2) puis à un état (3) etc., puis revenir à l'état initial (1), que s'il est susceptible d'avoir des **interactions** avec un autre système ou avec le milieu extérieur. Ces interactions sont de natures très variables et caractéristiques de l'étude.

### 3.1 Le modèle thermoélastique

Le modèle thermoélastique, destiné à représenter les systèmes chimiques, est basé sur l'hypothèse selon laquelle les **interactions** de ces systèmes avec le milieu extérieur ou avec un autre système sont **exclusivement** des transferts de matière et/ou de chaleur à travers son enveloppe et des actions de forces surfaciques exercées sur cette dernière, conduisant à des variations de son volume  $V$ .

**Nota** : il est évident que cette limitation à trois du nombre d'échanges possibles ne permet pas de représenter tous les systèmes thermodynamiques. En particulier, on élimine du champ de l'étude les systèmes électriques, magnétiques, etc. Toutefois, c'est bien sur cette hypothèse que s'est développé le formalisme de la thermodynamique chimique.

#### 3.1.1 Modèle mécanique associé à un système thermoélastique fermé

On représente un système *thermoélastique fermé* à l'aide d'un **modèle mécanique** formé par cylindre droit, rigide, fermé à une extrémité, muni d'un piston mobile et contenant un gaz (figure 3).

Les déplacements du piston permettent de faire varier le volume du système, un déplacement  $dx$  entraînant une variation de volume  $dV$ .

Si  $A$  est l'aire de la section du piston :

$$|dV| = A |dx|$$

#### Compression et détente d'un système fermé

Une **compression** est une transformation caractérisée par une **diminution** de volume du système ( $dV < 0$ ).

Une **détente** est caractérisée par une **augmentation** du volume ( $dV > 0$ ).



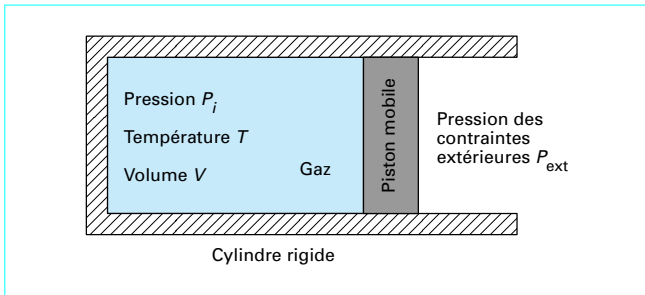


Figure 3 – Modèle mécanique de représentation d'un système thermoélastique fermé

Les variations de volume du système résultent de l'action d'un ensemble de *forces surfaciques* sur les parties déformables de l'enveloppe.

Dans le modèle mécanique, on définit trois types de forces agissant sur le piston mobile (figure 4) :

a) les forces représentatives des *contraintes extérieures*, dont la composante normale au piston de la résultante est appelée « *force des contraintes extérieures* », notée  $\vec{F}_{\text{ext}}$ . On associe à cette force une pression uniforme, appelée « *pression des contraintes extérieures* », notée  $P_{\text{ext}}$  telle que :

$$|\vec{F}_{\text{ext}}| = P_{\text{ext}} A$$

b) les forces associées à la *pression interne uniforme*  $P_i$ , normales à la paroi interne du piston et dont la résultante est appelée « *force de pression interne* », notée  $\vec{F}_i$  :

$$|\vec{F}_i| = P_i A$$

c) les forces de résistance à la déformation, correspondant aux *frottements visqueux internes*. Ces forces sont représentées par leur « *résultante* », normale au piston mobile et  **systématiquement opposée au déplacement de ce dernier**. On l'appelle « *force de frottement interne* », notée  $\vec{f}$ .

### 3.1.2 Transformation quasi statique

Soit  $\vec{R}$  la résultante normale des forces surfaciques agissant sur la partie mobile du système. D'après le modèle mécanique, on a :

$$\vec{R} = \vec{F}_{\text{ext}} + \vec{F}_i + \vec{f}$$

Le mouvement du piston est déterminé par la valeur de  $\vec{R}$ .

On appelle transformation quasi statique une transformation assujettie à la contrainte  $\vec{R} = \vec{0}$ .

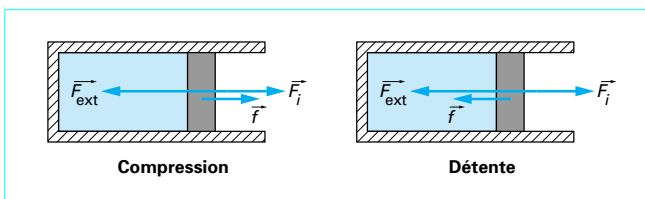


Figure 4 – Forces agissant sur le piston mobile

## 3.2 Travail reçu par un système thermoélastique fermé

Lorsqu'on effectue les bilans des échanges concernant un système thermodynamique, on compte positivement les quantités effectivement reçues.

### 3.2.1 Travail mécanique

Soit une force  $\vec{F}$  appliquée en un point M qui se déplace sur une distance infinitésimale  $d\vec{x}$ .

On appelle *travail mécanique* de la force  $\vec{F}$ , le produit scalaire :

$$\delta W_{\text{méc}} = \vec{F} \cdot d\vec{x} = |\vec{F}| |d\vec{x}| \cos \alpha$$

avec  $\alpha$  angle formé par les deux vecteurs.

**Nota :** le travail est une *quantité* qui peut éventuellement tendre vers zéro. Dans ce cas, on utilise la notation  $\delta$ , la notation différentielle classique  $d$  étant réservée à la représentation d'une *variation* infinitésimale d'une grandeur d'état.

La force  $\vec{F}_{\text{ext}}$  étant parallèle au déplacement du piston, on peut utiliser la notation scalaire pour expliciter le travail mécanique :

$$|\delta W|_{\text{méc}} = F_{\text{ext}} |dx| = P_{\text{ext}} A |dx| = P_{\text{ext}} |dV|$$

Au cours d'une compression ( $dV < 0$ ), la force  $\vec{F}_{\text{ext}}$  et le déplacement  $d\vec{x}$  sont de même sens, le travail mécanique est donc *positif*. Par ailleurs, il est *effectivement reçu* par le système. Par contre, au cours d'une détente ( $dV > 0$ ), le travail mécanique est *négatif* et *fourni* par le système. Il en résulte l'expression générale du *travail mécanique* de la force des contraintes extérieures

$$\delta W_{\text{méc}} = -P_{\text{ext}} dV$$

Le **travail reçu**  $\delta W$  par un système fermé *thermoélastique* est **identique** au **travail mécanique** de la force des contraintes extérieures :

$$\delta W_{\text{reçu}} = -P_{\text{ext}} dV$$

On vérifie sur cette relation de définition que le travail reçu est positif au cours d'une compression et négatif au cours d'une détente.

#### Remarque

La convention de signe adoptée ici est la plus couramment utilisée. Toutefois, certains auteurs préfèrent compter positivement le travail fourni par le système. Dans ce cas, le travail reçu par ce dernier est identique à l'opposé du travail mécanique de la force des contraintes extérieures.

### 3.2.2 Cas d'une compression ou d'une détente quasi statique

La résultante de l'ensemble des forces surfaciques appliquées sur le piston est nulle, il en va de même pour la somme des travaux de ces forces :

$$\delta W_{\text{reçu}} + \delta W_f + \delta W_i = 0$$

$\delta W_{\text{reçu}}$  est le travail reçu par le système,  $\delta W_f$  est le travail des forces de pression internes,  $\delta W_f$  est celui des forces de frottement internes. On a :

$$\delta W_f = -\delta W_{\text{reçu}} - \delta W_i$$

$$\delta W_f = P_{\text{ext}} dV - P_i dV = (P_{\text{ext}} - P_i) dV$$

On vérifie aisément que, dans tous les cas, on a  $\delta W_f < 0$ , ce qui traduit bien le fait que la force  $\vec{f}$  est opposée au déplacement du piston.

Le travail  $\delta W_f$  est un travail de « résistance » systématique à la variation de volume. Dans l'hypothèse quasi statique son expression est clairement définie :

$$\delta W_f = (P_{\text{ext}} - P_i) dV < 0$$

### 3.2.3 Compression ou détente réversible

Une compression (ou une détente) décrite selon le modèle thermoélastique est **réversible** si elle remplit *simultanément* les deux conditions :

- elle est quasi statique ;
- elle est sans frottements internes.

Le travail  $\delta W_f$  est alors strictement nul pendant toute la transformation :

$$\delta W_f = (P_{\text{ext}} - P_i) dV \equiv 0$$

Il en résulte une condition nécessaire et suffisante pour qu'une compression ou une détente quasi statique soit réversible :

#### Transformation quasi statique réversible

$$P_{\text{ext}} \equiv P_i$$

Les pressions  $P_{\text{ext}}$  et  $P_i$  sont identiques à chaque instant mais variables.

**Nota :** dans la suite du texte, afin d'alléger les notations, on écrira pour la pression interne  $P$  au lieu de  $P_i$  et pour le travail reçu  $\delta W$  au lieu de  $\delta W_{\text{reçu}}$ .

**Exemple :** le travail reçu par un système thermoélastique fermé au cours d'une *transformation quasi statique réversible* est :

$$\delta W = -P dV$$

## 4. Premier principe de la thermodynamique

La thermodynamique, comme les autres sciences physiques dites « exactes » (électromagnétisme, mécanique...), est construite à partir d'un certain nombre de **postulats** inspirés des observations expérimentales. Certains d'entre eux sont caractéristiques de la thermodynamique et ont une importance particulière, ce sont les « principes ».

### 4.1 Bilans conservatifs

L'approche phénoménologique des sciences physiques s'appuie sur un postulat fondamental :

Il existe des propriétés d'état extensives **conservatives**, c'est-à-dire qui ont des valeurs constantes à l'échelle de l'Univers.

(L'Univers étant défini comme l'ensemble (système)  $\cup$  (milieu extérieur))

Considérons une propriété extensive  $Z$  dont la valeur est  $Z_{\text{sys}}$  pour un système donné et  $Z_{\text{ext}}$  pour le milieu extérieur à ce système. On peut définir une valeur  $Z_u$  de la propriété  $Z$  pour l'univers en appliquant la règle d'additivité :

$$Z_u = Z_{\text{sys}} + Z_{\text{ext}}$$

En différenciant cette relation, on obtient une loi de variation de  $Z_u$  :

$$dZ_u = dZ_{\text{sys}} + dZ_{\text{ext}}$$

Si la propriété  $Z$  est une grandeur d'état conservative, alors  $dZ_u = 0$ , d'où :

$$dZ_{\text{sys}} + dZ_{\text{ext}} \equiv 0 \tag{14}$$

L'identité (14) exprime la loi de conservation de la propriété  $Z$  et fournit une relation appelée *bilan conservatif*.

#### Exemple :

Bilans de masse :  $dm_{\text{sys}} + dm_{\text{ext}} = 0$

Bilans de charges électriques :  $d\epsilon_{\text{sys}} + d\epsilon_{\text{ext}} = 0$

#### Conséquences :

- Il n'est pas possible de faire varier une grandeur d'état conservative d'un système sans faire varier la même grandeur d'état hors du système, conformément à l'identité (14).
- Toute modification de la valeur d'une grandeur d'état conservative d'un système traduit obligatoirement une *interaction* avec le milieu extérieur. Il en résulte la proposition suivante.

**Dans un système isolé, les grandeurs d'état conservatives sont constantes.**

## 4.2 Premier principe

Il est nécessaire d'énoncer un *ensemble de postulats* pour arriver à cerner la signification du premier principe de la thermodynamique.

### 4.2.1 Postulat n° 1 (définition de l'énergie)

L'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  d'un système thermodynamique fermé est une grandeur d'état *extensive* et *conservative* qui dépend de la **position**, du **mouvement** et de la **nature** du système.

Les contributions liées à la position et au mouvement sont issues de la mécanique classique :

**position :** les contributions  $E_p$  liées à la position du système existent lorsque celui-ci est soumis à un ou plusieurs champs de forces volumiques (forces de pesanteur, forces électriques, magnétiques, etc.). Ces contributions sont appelées **énergies potentielles**.

**mouvement :** les contributions  $E_c$  liées aux mouvements de translation et de rotation sont appelées **énergies cinétiques** (de translation et de rotation) ;

**nature du système :** l'affirmation de l'existence de cette contribution est un postulat fondamental de la thermodynamique.

### 4.2.2 Postulat n° 2 (existence de l'énergie interne)

Il existe une grandeur d'état extensive  $U$ , appelée *énergie interne*, caractéristique du capital énergétique de la matière, telle que :

$$E_{\text{tot}} = \sum E_p + \sum E_c + U$$

### 4.2.3 Postulat n° 3 (équivalence travail-chaaleur)

Une quantité de chaleur  $Q$  et un travail  $W$  sont des grandeurs physiques de même nature.

Conséquence : il est possible de faire la somme ( $W + Q$ ) ainsi que le rapport ( $W/Q$ ).

### 4.2.4 Postulat n° 4 (premier principe de la thermodynamique)

Au cours d'une transformation, la variation d'énergie totale d'un système fermé est égale à la somme des quantités de chaleur reçues et des travaux reçus.

$$\Delta E_{\text{tot}} = Q + \sum W_k \tag{15}$$

avec  $Q$  quantité totale de chaleur reçue par transfert à travers l'enveloppe du système,  
 $\sum W_k$  somme des divers travaux reçus,  $k$  identifiant la nature de ces derniers ( $k = \text{électrique, mécanique ...}$ ).

L'expression (15) du premier principe de la thermodynamique peut être mise sous une forme différentielle :

$$dE_{\text{tot}} = \delta Q + \sum \delta W_k \tag{16}$$

■ **Cas particulier important :** le système fermé est immobile et n'est soumis à aucun champ de forces volumiques autre que celui de la pesanteur (qui définit l'énergie potentielle de gravitation).

Dans ce cas, il n'y a pas de contribution d'énergie cinétique. Et l'énergie potentielle est constante.

La variation d'énergie totale du système fermé est alors identique à la variation d'énergie interne :

$$\Delta E_{\text{tot}} \equiv \Delta U$$

**Nota :** dans la suite de ce traité, qui concerne exclusivement des systèmes chimiques, nous admettrons que ceux-ci sont **immobiles** et **non soumis à des champs de forces volumiques** électriques ou magnétiques.

Dans ce cas, pour un système fermé le premier principe de la thermodynamique est formulé par :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ \Delta U &= Q + W \end{aligned} \tag{17}$$

## 4.3 Application aux systèmes chimiques fermés

On considère le cas des systèmes dont la température  $T$  et la pression  $P$  sont uniformes.

### 4.3.1 Cas général

Les compressions et les détentes sont représentées par le modèle quasi statique. Le travail reçu par le système est alors :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

Le système n'échange que de la chaleur et du travail mécanique volumique avec le milieu extérieur. D'où :

$$dU = \delta q - P_{\text{ext}} dV \tag{18}$$

Cette relation est applicable sans restriction à tout système chimique *fermé*, quelles que soient la complexité et la nature des transformations qui sont susceptibles de se produire en son sein (réaction chimique, liquéfaction, vaporisation...).

Puisque la pression  $P$  est uniforme, on peut écrire :

$$dU = \delta q - P dV + (P - P_{\text{ext}})dV$$

**Nota :** dans cette relation on met en évidence le travail à fournir pour vaincre les frottements internes.

### 4.3.2 Systèmes monophasiques uniformes à composition constante

Dans ce cas particulier, le système est représenté à l'aide du modèle *thermoélastique à deux degrés de liberté*.

La grandeur d'état énergie interne  $U$  s'exprime par conséquent à l'aide d'une fonction mathématique de deux variables d'état indépendantes choisies arbitrairement.

**Exemple :**  $U = U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{19}$$

$U = U(T, P)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \tag{20}$$

#### ■ La grandeur d'état enthalpie

La pression étant uniforme, on définit une nouvelle grandeur d'état extensive à partir de l'énergie interne. Cette grandeur, qui a la dimension d'une **énergie**, est appelée **enthalpie** et est notée  $H$  :

$$H = U + PV \tag{21}$$

On ne peut définir simplement l'enthalpie  $H$  que lorsque la pression est uniforme.

En différenciant la relation précédente on obtient :

$$dH = dU + P dV + V dP$$

d'où :

$$dH = \delta q + V dP + (P - P_{\text{ext}})dV \tag{22}$$

L'enthalpie, comme toute grandeur d'état, est, dans le cas présent, une fonction à deux variables indépendantes dont on peut établir des expressions différentielles.

**Exemple :**  $H = H(T, V)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV$$

$H = H(T, P)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \tag{23}$$

### 4.3.3 Capacités thermiques

Soit un système fermé monophasique uniforme à composition constante de volume total  $V$  qui échange un travail  $\delta W$  et une quantité de chaleur  $\delta q$  avec le milieu extérieur.

Les relations (18) et (19) conduisent à :

$$\delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P_{\text{ext}}\right] dV \quad (24)$$

■ **Transformation isochore (volume constant)**

Lorsqu'une transformation infinitésimale est effectuée à volume constant, la chaleur  $\delta q_V$  reçue par le système est liée à la variation de température  $dT$  par la relation :

$$\delta q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

**Définition :** on appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système fermé dont la température est uniforme, la dérivée :

$$k_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (25)$$

La capacité thermique est une grandeur extensive ; elle s'exprime en joules par kelvin ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

La capacité thermique est aussi appelée capacité calorifique

On définit la *capacité thermique molaire*  $C_V$  d'une phase uniforme par :

$$C_V = \frac{k_V}{n_{\text{tot}}} = \frac{1}{n_{\text{tot}}} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$$

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \quad (26)$$

avec  $u$  énergie interne molaire totale,  
 $v$  volume molaire total,  
 $C_V$  s'exprime en joules par kelvin et par mole ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

■ **Transformation isobare (pression constante)**

On admet qu'initialement le système est en équilibre de pression avec le milieu extérieur dont la pression  $P_{\text{ext}}$  est supposée constante :

$$P_{\text{initiale}} = P_{\text{ext}}$$

Au cours d'une transformation isobare, on a donc :

$$P = P_{\text{initiale}} = P_{\text{ext}} = \text{constante}$$

La chaleur reçue au cours d'une transformation isobare peut s'exprimer par la relation (22) dans laquelle on a simultanément  $dP=0$  et  $P=P_{\text{ext}}$ .

D'où :

$$dH = \delta q_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

**Définition :** on appelle **capacité thermique à pression constante** d'un système fermé à température et pression uniformes, la dérivée :

$$k_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

A l'instar de la capacité thermique à volume constant, on définit une *capacité thermique molaire* à pression constante d'une phase uniforme :

$$C_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \quad (27)$$

avec  $h$  enthalpie molaire totale.

### 4.3.4 Relations de base

Considérons un système chimique fermé monophasique et uniforme, dont la composition est constante (absence de réaction chimique par exemple). Si  $n_{\text{tot}}$  est la quantité totale de matière (en mol),  $C_V$  et  $C_P$  les capacités thermiques molaires, on peut établir les expressions différentielles ci-après, qui constituent les relations de base de la thermodynamique chimique.

**Énergie interne :  $U = U(T, V)$**

$$dU = n_{\text{tot}} C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (28)$$

**Enthalpie :  $H = H(T, P)$**

$$dH = n_{\text{tot}} C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (29)$$

Les relations ci-dessus s'appliquent à tout système **monophasique uniforme fermé à composition constante**.

### 4.3.5 Coefficients thermodynamiques thermoélastiques d'une phase

Ces coefficients sont des grandeurs mesurables, nécessaires pour décrire les propriétés volumiques des phases.

■ **Coefficient d'expansion volumique :**

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (30)$$

Le coefficient d'expansion volumique  $\alpha$  a la dimension de l'inverse d'une température. Il s'exprime en  $(\text{kelvins})^{-1}$ , symbole  $\text{K}^{-1}$ .

■ **Coefficient relatif de pression :**

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (31)$$

Le coefficient relatif de pression a la dimension de l'inverse d'une température. Il s'exprime en  $(\text{kelvins})^{-1}$ , symbole  $\text{K}^{-1}$ .

■ **Coefficient de compressibilité isotherme :**

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \quad (32)$$

Le coefficient de compressibilité isotherme a la dimension de l'inverse d'une pression. Il s'exprime, par exemple, en  $(\text{pascals})^{-1}$ , symbole  $\text{Pa}^{-1}$ .

Une phase à composition constante ayant un degré de liberté égal à deux, il existe une **équation d'état volumique** à trois variables intensives :

$$f(P, v, T) = 0$$

Cette relation signifie que chaque variable est une fonction implicite des deux autres :

$$P = P(v, T) \quad v = v(T, P) \quad T = T(v, P)$$

On démontre (mathématiquement) que, dans ce cas, on a les relations :

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = -1 \quad (33)$$

En introduisant les coefficients thermodynamiques thermoélastiques, on obtient :

$$\alpha = \kappa_T \beta P$$

On établit une expression différentielle du volume molaire d'une phase uniforme :

$$dv = \alpha v dT - \kappa_T v dP \quad (34)$$

### 4.3.6 Application au modèle « gaz parfait »

L'équation d'état associée au modèle « gaz parfait » est :

$$Pv^* = RT$$

avec  $R$  « constante du gaz parfait » (= 8,31441 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).

Il en résulte les relations suivantes :

$$\alpha^* = \beta^* = \frac{1}{T} \quad \kappa_T^* = \frac{1}{P}$$

Le symbole (\*) en exposant signifie « gaz parfait » (choisi par l'auteur, en absence de notation normalisée).

**Le modèle « gaz parfait » stipule que l'énergie interne ne dépend que de la température**, d'où la simplification des équations (28) et (29) :

$$dU = n_{\text{tot}} C_v^* dT \quad (35)$$

$$dH^* = n_{\text{tot}} C_p^* dT \quad (36)$$

## 5. Deuxième principe de la thermodynamique

Le **premier principe** de la thermodynamique a été énoncé pour rendre compte des observations concernant les *bilans énergétiques*. En particulier, il implique le fait que, *dans ce contexte*, une quantité de chaleur est « équivalente » à un travail (c'est-à-dire de même nature que ce dernier). Toutefois, cette « équivalence » n'est pas suffisante pour expliquer le fait qu'il est possible de transformer *intégralement* un travail en chaleur (effet Joule, frottements mécaniques...) et qu'il n'est possible de transformer que *partiellement* une quantité de chaleur en travail (machines thermiques).

Il a donc été nécessaire d'énoncer un **deuxième principe de la thermodynamique** qui permette une représentation cohérente de tous les aspects de la coexistence de la chaleur et du travail.

### 5.1 Deuxième principe

Il existe une grandeur d'état, *extensive et non conservative*, appelée **entropie** (notée  $S$ ), telle que la variation d'entropie d'un système fermé dont la température est uniforme résulte de deux contributions :

$$dS_{\text{système}} = \frac{\delta q}{T} + \delta S^c \quad (37)$$

avec  $\delta S^c \geq 0$  (toujours)  
Système fermé, température uniforme

La première contribution,  $\delta q/T$ , résulte des transferts de chaleur entre le système et milieu extérieur, à travers l'enveloppe du système :

avec  $\delta q$  chaleur reçue (positive ou négative, conformément à la convention de signe),  
 $T$  température thermodynamique. (On démontre que la température thermodynamique est identique à la température absolue).

La deuxième contribution  $\delta S^c$  correspond à une *création* (ou *production*) d'entropie au sein du système, liée aux évolutions internes de ce dernier. On l'appelle **entropie créée** (ou produite), **elle est toujours positive**.

### 5.2 Applications

#### 5.2.1 Système isolé

Par définition d'un système isolé, il n'existe aucun échange de chaleur entre lui et le milieu extérieur. La variation d'entropie éventuelle résulte donc exclusivement des évolutions internes au système. On a :

$$\delta q = 0 \quad \text{et} \quad dS_{\text{système}} = \delta S^c \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé ne peut que croître ou rester constante.  
(expression du deuxième principe pour un système isolé).

Considérons un système isolé qui passe spontanément d'un état (1) à un état (2). Si son entropie a varié, on a :

$$\Delta S_{\text{système}} = S(2) - S(1) = S^c \geq 0 \quad \text{donc} \quad S(2) \geq S(1)$$

**Nota** : une transformation est qualifiée de « spontanée » si elle a lieu sans intervention extérieure, c'est-à-dire si elle est susceptible de se produire dans un système isolé. L'état final est alors « plus stable » que l'état initial.

Dans ces conditions, puisque l'entropie est une grandeur d'état, le **retour à l'état initial** impliquerait une *diminution* de l'entropie du système isolé, ce qui est contraire au second principe de la thermodynamique, donc *impossible*.

Toute transformation au sein d'un *système isolé*, s'accompagnant d'une variation d'entropie, est **irréversible**.

On définit une transformation limite du système isolé pour laquelle l'entropie ne varie pas ( $S^c = 0$ ). Dans ce cas, on dit qu'il y a *déplacement réversible d'un état d'équilibre* ou encore **transformation réversible**.

### 5.2.2 Système adiabatique fermé

Un système adiabatique est, par définition, thermiquement isolé. On a donc :

$$\delta q = 0$$

et par conséquent :

$$dS_{\text{système adiabatique}} \equiv \delta S^c \geq 0 \quad (\text{cf. système isolé})$$

L'entropie d'un système *adiabatique fermé* ne peut que croître ou rester constante (expression du deuxième principe pour un système adiabatique fermé).

### 5.2.3 Variation d'entropie de l'Univers

**Hypothèse :** l'Univers est un système isolé.

La variation d'entropie de l'Univers est la somme des variations d'entropie du système et du milieu extérieur :

$$dS_{\text{univers}} = dS_{\text{système}} + dS_{\text{extérieur}}$$

Au cours d'une transformation d'un système, l'entropie de l'Univers croît ou reste constante.

Si le système étudié est *isolé*, le milieu extérieur n'est pas affecté par la transformation. On a :

$$dS_{\text{univers}} \equiv dS_{\text{système isolé}} \equiv \delta S^c_{\text{système isolé}}$$

Si le système étudié est *adiabatique*, il y a uniquement échange de travail avec le milieu extérieur (qui peut être un autre système), on a alors :

$$dS_{\text{univers}} \equiv \delta S^c_{\text{système adiabatique}} + \delta S^c_{\text{extérieur}}$$

Ce résultat, établi dans un cas particulier, est généralisable.

L'accroissement d'entropie de l'Univers est la somme des entropies créées dans le système et dans le milieu extérieur à ce système.

### 5.2.4 Transformation globalement réversible

Une transformation est *globalement réversible* si elle ne conduit pas à un accroissement d'entropie de l'Univers, soit :

$$dS_{\text{univers}} \equiv 0$$

La réversibilité globale d'une transformation d'un système fermé implique :

$$\delta S^c_{\text{système fermé}} = 0$$

■ **Cas d'un système fermé adiabatique**

Au cours d'une transformation *globalement réversible* d'un système adiabatique fermé, on a :

$$\delta q = 0 \quad \text{et} \quad \delta S^c_{\text{système adiabatique}} = 0$$

Il en résulte :

$$dS_{\text{système adiabatique}} = 0$$

Une transformation globalement réversible d'un système adiabatique est isentropique

### 5.2.5 Système fermé non adiabatique à température uniforme

■ **1<sup>er</sup> cas :** le système reçoit effectivement de la chaleur

On a simultanément :

$$\delta q > 0 \quad \text{et} \quad \delta S^c_{\text{système}} \geq 0$$

Il en résulte :

$$dS_{\text{système}} \geq 0$$

Lorsqu'un système fermé à **température uniforme** reçoit de la chaleur, son entropie augmente toujours.

■ **2<sup>e</sup> cas :** le système cède de la chaleur au milieu extérieur

On a simultanément :

$$\delta q < 0 \quad \text{et} \quad \delta S^c_{\text{système}} \geq 0$$

La variation d'entropie est alors la somme d'un terme négatif ( $\delta q/T$ ) et d'un terme positif ( $\delta S^c_{\text{système}}$ ). Il est donc possible d'avoir  $dS_{\text{système}} < 0$ .

L'entropie d'un système fermé à *température uniforme* ne peut décroître que s'il cède de la chaleur (**condition nécessaire mais non suffisante**).

**Nota :** il peut se produire le cas où  $dS_{\text{système}} = \delta q/T + \delta S^c = 0$ , par compensation des deux termes. La transformation est alors *isentropique* sans pour autant être globalement réversible.

La condition d'être *isentropique* est *nécessaire mais non suffisante* pour définir une transformation globalement réversible.

## 5.3 Transfert de chaleur à travers une paroi

L'objet de l'étude est le transfert de chaleur entre deux systèmes A et B, séparés par une paroi K conductrice de la chaleur, et dont les températures respectives  $T_A$  et  $T_B$  sont uniformes ( $T_A > T_B$ ). Le système global  $A \cup K \cup B$  est un *système isolé* (figure 5).

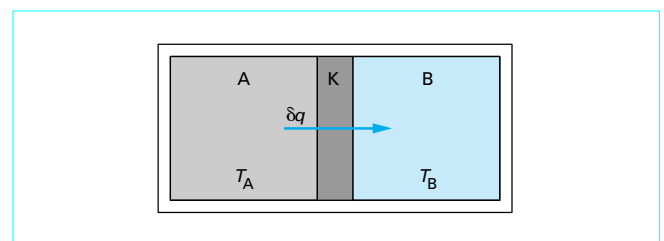


Figure 5 – Système isolé, siège d'une transformation interne (transfert de chaleur)

On admet que les faces de la paroi K au contact de A et de B ont des températures uniformes,  $T_A$  et  $T_B$  respectivement.

**Le transfert de chaleur se fait spontanément du système A (dont la température est la plus élevée) vers le système B.**

L'entropie étant une grandeur d'état extensive, on peut lui appliquer la règle d'additivité par rapport aux trois systèmes adjacents A, B, K :

$$S_{\text{système}} = S_A + S_B + S_{\text{paroi}}$$

Le système global étant isolé, on obtient :

$$dS_{\text{système}} = dS_A + dS_B + dS_{\text{paroi}} \equiv \delta S_{\text{système}}^c \geq 0$$

Par hypothèse, les systèmes A et B ne sont le siège d'aucune transformation interne susceptible de créer de l'entropie. D'où :

$$\delta S_A^c = \delta S_B^c = 0$$

Il en résulte :

$$dS_A = -\frac{|\delta q|}{T_A} \leq 0 \quad \text{et} \quad dS_B = +\frac{|\delta q|}{T_B} \geq 0$$

$|\delta q|$  représente la valeur absolue de la quantité de chaleur transférée à travers la paroi K. D'où :

$$dS_{\text{système}} \equiv \delta S_{\text{système}}^c = \frac{|\delta q|}{T_B} - \frac{|\delta q|}{T_A} + dS_{\text{paroi}}$$

Le modèle précise qu'il n'y a pas de création d'entropie au sein de A et de B, par conséquent celle-ci a lieu exclusivement dans K lors du passage de  $\delta q$ . On a par conséquent :

$$\delta S_{\text{système}}^c \equiv \delta S_{\text{paroi}}^c$$

La paroi K constitue un système fermé dont la température n'est pas uniforme et qui échange de la chaleur avec son environnement par transfert à travers deux régions distinctes de son enveloppe. On peut remarquer que la variation d'entropie  $dS_{\text{paroi}}$  résulte de deux types de contributions :

— une contribution due aux transferts de chaleur :

$$\frac{|\delta q|}{T_A} - \frac{|\delta q|}{T_B} \leq 0$$

— une création d'entropie liée à des transformations internes :

$$\delta S_{\text{paroi}}^c \geq 0$$

D'où :

$$dS_{\text{paroi}} = \frac{|\delta q|}{T_A} - \frac{|\delta q|}{T_B} + \delta S_{\text{paroi}}^c$$

D'une façon imagée on peut considérer que  $|\delta q|/T_A$  représente une certaine « quantité d'entropie » qui **entre** dans le système K en traversant une enveloppe à la température  $T_A$  et que  $|\delta q|/T_B$  représente une certaine « quantité d'entropie » qui **quitte** le système K en traversant l'enveloppe qui est à la température  $T_B$ . On peut alors effectuer un bilan non conservatif en considérant l'entropie créée comme un terme de source :

|                                    |   |                               |   |                            |   |                              |
|------------------------------------|---|-------------------------------|---|----------------------------|---|------------------------------|
| $dS_{\text{paroi}}$                | = | $\frac{ \delta q }{T_A}$      | - | $\frac{ \delta q }{T_B}$   | + | $\delta S_{\text{paroi}}^c$  |
| Variation d'entropie de la paroi K |   | entropie qui « entre » dans K |   | entropie qui « sort » de K |   | entropie créée dans la paroi |

**■ Généralisation du modèle**

On suppose que chaque échange de chaleur est localisé sur une portion de l'enveloppe du système dont la température est connue et supposée uniforme.

Soit un système fermé quelconque recevant des quantités de chaleur  $\delta q_1, \delta q_2, \dots, \delta q_n$  à travers des régions de l'enveloppe dont les températures uniformes sont respectivement  $T_1, T_2, \dots, T_n$  (figure 6).

Le bilan entropique du système s'écrit :

$$dS_{\text{système}} = \frac{\delta q_1}{T_1} + \frac{\delta q_2}{T_2} + \dots + \frac{\delta q_n}{T_n} + \delta S^c$$

Soit, de façon générale :

$$dS_{\text{système}} = \sum_{i=1}^n \frac{\delta q_i}{T_i} + \delta S^c$$

somme sur tous les sites  
Système fermé quelconque

(38)

**■ Application au cas où le système est dans un état stationnaire**

Un système est dans un **état stationnaire**, lorsque toutes ses grandeurs d'état sont constantes par rapport au temps.

Dans le cas de l'entropie,  $dS_{\text{système}} = 0$  et la relation (38) devient :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta q_i}{T_i} + \delta S^c = 0$$

somme sur tous les sites  
Système fermé, état stationnaire

**Conséquence**

Si le transfert de chaleur entre les deux systèmes A et B de l'exemple précédent est tel que la paroi K est dans un état stationnaire, l'entropie créée peut être calculée à partir des températures uniformes  $T_A$  et  $T_B$  des systèmes A et B et de la quantité de chaleur transférée, c'est-à-dire **sans avoir à tenir compte de la paroi**.

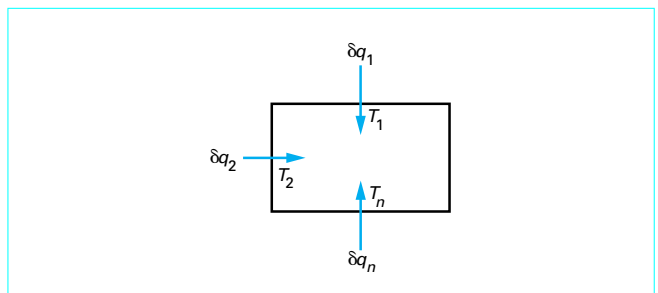
$$\delta S^c = |\delta q| \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \geq 0$$

(40)

Le second principe de la thermodynamique impose d'avoir  $\delta S^c \geq 0$ .

Il en résulte que, lors d'un transfert de chaleur entre deux systèmes A et B, on doit avoir  $T_B < T_A$ . Ce qui signifie que le transfert spontané de chaleur de B vers A est impossible.

Lorsque  $T_A > T_B$ , il s'établit un transfert de chaleur **irréversible** accompagné d'une création d'entropie  $\delta S^c$  dans la paroi séparant les deux systèmes.



**Figure 6 – Modèle de généralisation**

On peut imaginer un transfert de chaleur *réversible* comme transformation limite lorsque  $T_A$  et  $T_B$  sont infiniment voisins. Dans ce cas,  $\delta S^c = 0$ .

On exprime qu'un transfert de chaleur entre deux systèmes à températures uniformes est **réversible** par l'égalité  $T_A = T_B$ . ( $T_A$  et  $T_B$  peuvent varier)

Cette condition de réversibilité est à rapprocher de celle qui régit les compressions et les détentes quasi statiques :

$$P_{\text{ext}} \equiv P$$

### 5.4 Application aux systèmes chimiques fermés

Un système chimique fermé est représenté par un modèle thermoélastique dont *les variations de volume sont quasi statiques et dont la température et la pression sont uniformes*.

Dans ce cas, on a :

$$dU = \delta q - PdV + (P - P_{\text{ext}})dV$$

Le terme  $(P - P_{\text{ext}})dV$  représente le travail des forces de frottement internes qui correspond à une *dissipation de chaleur irréversible* au sein du système (cf. § 4.3.1).

D'après la relation (37), on a :

$$dU = TdS - PdV + ((P - P_{\text{ext}})dV - T\delta S^c) \tag{41}$$

Considérons deux états 1 et 2, infiniment voisins. Toute grandeur d'état  $X_i$  a des valeurs  $X_{i,1}$  et  $X_{i,2}$  infiniment voisines dans ces deux états :

$$X_{i,2} = X_{i,1} + dX_i$$

A priori, il existe plusieurs transformations I, II, III ... susceptibles de faire évoluer le système de l'état initial 1 vers l'état final 2 (figure 7).

Chacune de ces transformations conduit à des *variations identiques*  $dX_i$  des grandeurs d'état  $X_i$ , notamment :

$$\begin{aligned} (dU)_{\text{I}} &= (dU)_{\text{II}} = (dU)_{\text{III}} = \dots = dU \\ (dV)_{\text{I}} &= (dV)_{\text{II}} = (dV)_{\text{III}} = \dots = dV \\ (dS)_{\text{I}} &= (dS)_{\text{II}} = (dS)_{\text{III}} = \dots = dS \end{aligned}$$

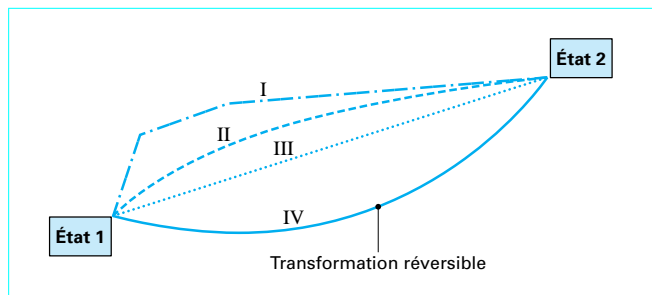


Figure 7 – Transformations infinitésimales

Les variations des grandeurs d'état sont indépendantes de la transformation, par contre, *le travail des forces de frottements internes et l'entropie créée en dépendent a priori*. Il faut par conséquent que dans la relation (41) le terme qui rend compte de la spécificité de cette transformation ait une valeur constante :

$$(P - P_{\text{ext}})dV - TdS^c = k = \text{constante}$$

Parmi toutes les transformations possibles, il peut en exister une qui soit *globalement réversible*. Dans ce cas particulier, l'entropie ( $\delta S^c$ ) créée au sein du système est nulle et, simultanément, on a :

$$P \equiv P_{\text{ext}}$$

Il en résulte

$$k \equiv 0$$

Ainsi, **quelle que soit la transformation** :

$$(P - P_{\text{ext}})dV - TdS^c \equiv 0 \tag{42}$$

L'entropie créée au sein d'un système est quantitativement reliée au travail des forces de frottement internes (*dissipation de chaleur*) par la relation (42).

Il en résulte **une relation très importante** qui fournit l'expression de la variation d'énergie interne totale d'un système chimique fermé quelconque à composition constante (*absence de réaction chimique*).

$$dU = TdS - PdV$$

(43)

Système fermé à composition constante

**Nota** : aucune hypothèse n'a été faite sur la nature de la transformation interne, ni sur le nombre de phases en présence.

La relation (43) exprime à la fois le premier et le second principe et contient toute l'information thermodynamique relative au système. **Elle constitue de fait la relation fondamentale de la thermodynamique chimique.**

La relation (43) est la *différentielle totale exacte* d'une fonction mathématique décrivant l'énergie interne  $U$  à l'aide des variables  $S$  et  $V$  d'où :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{et} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \tag{44}$$

La grande simplicité formelle de l'équation (43) met en évidence l'intérêt que présente l'utilisation des variables d'état  $S$  et  $V$  pour représenter mathématiquement la fonction énergie interne  $U$ . En fait, ce sont les mieux appropriées parmi toutes les variables possibles.

La fonction mathématique  $U = U(S, V)$  est la **forme canonique** de l'énergie interne et  $S$  et  $V$  en sont les **variables canoniques**.

### 5.5 Entropie statistique

■ Les **états macroscopiques** de la matière dépendent des propriétés énergétiques et structurales des atomes et des molécules qui la constituent. A l'échelle de ces derniers (échelle microscopique), à un **instant donné**, la distribution de l'ensemble des particules (atomes ou molécules selon le cas) sur les niveaux d'énergie caractéristiques de l'état du système définit un *état quantique* caractérisé par la valeur de l'énergie totale. La mécanique quantique stipule que l'énergie ne peut prendre que des valeurs « *accessibles* ».

Lorsqu'un système isolé est en équilibre interne, ses propriétés macroscopiques sont invariantes au cours du temps alors que les



états quantiques fluctuent sans cesse. L'énergie totale macroscopique du système est en fait la **valeur moyenne** par rapport au temps de l'ensemble des valeurs accessibles.

**Pour une valeur donnée de l'énergie macroscopique, il existe un grand nombre d'états quantiques compatibles.**

Afin d'illustrer la problématique, considérons un système constitué par trois particules indépendantes susceptibles d'occuper sans restriction quatre niveaux d'énergie (0, 1, 2, 3) correspondant à des énergies égales à 0, ε, 2ε, 3ε. On suppose que ce système est assujéti à la contrainte d'avoir une énergie totale  $E_{tot} = 3ε$ .

**1<sup>er</sup> cas : Les particules sont indiscernables**

Les répartitions possibles des particules sur les quatre niveaux d'énergie, compatibles avec la contrainte, sont représentées schématiquement (figure 8).

On dénombre 3 états quantiques distincts notés I, II et III.

**2<sup>e</sup> cas : les particules sont discernables**

Les répartitions possibles de ces particules sont schématisés figure 9.

On dénombre 10 états différents.

A la suite de cet exemple très simple, on devine aisément que le nombre total Ω d'états quantiques correspondant à un état macroscopique donné est très élevé et difficile à évaluer a priori puisque le nombre de particules est lui-même très élevé.

Boltzmann a énoncé les postulats fondamentaux de la thermodynamique statistique. En particulier, il a énoncé les propositions suivantes, concernant les systèmes isolés (hypothèse micro-canonique) :

- l'état macroscopique observable correspond à l'ensemble d'états quantiques pour lesquels Ω est maximal. (On dit aussi que l'état observé est l'état le plus probable) ;
- tous les états quantiques correspondant à un état macroscopique donné ont la même probabilité d'existence.

**Définition de l'entropie statistique**

On a pu identifier une fonction définie en thermodynamique statistique avec l'entropie macroscopique. D'où la définition générale :

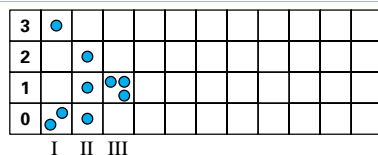


Figure 8 – États quantiques accessibles de 3 particules indiscernables

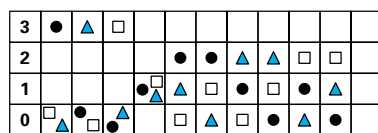


Figure 9 – Nombre d'états quantiques accessibles de trois particules discernables

L'entropie statistique d'un système thermodynamique, dans un état macroscopique donné, est définie par :

$$S = -k \sum_{\text{états}} P_i \ln P_i$$

avec  $P_i$  probabilité d'existence de l'état quantique  $i$ ,  
 $k$  constante de Boltzmann, dont la valeur est  $k = 1,380662 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

Nota : le produit du nombre d'Avogadro  $N$  par la constante de Boltzmann conduit à la valeur de la constante des gaz parfaits :

$$R = N K = 8,31441 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Cas particulier d'un système isolé**

Tous les états microscopiques correspondant à l'état macroscopique du système isolé sont **équiprobables** (hypothèse micro-canonique) :

$$P_1 = P_2 = \dots = P_i = \dots = P_\Omega$$

Il en résulte :

$$\sum_{i=1}^{\Omega} P_i = \Omega P_i = 1$$

D'où :

$$S = k \ln \Omega$$

## 6. Fonctions thermodynamiques énergétiques

### 6.1 Transformations de Legendre

Soit une fonction de plusieurs variables indépendantes  $Z(X_1, X_2, \dots, X_n)$  dont on connaît l'expression de la différentielle totale exacte :

$$dZ = C_1 dX_1 + C_2 dX_2 + \dots + C_n dX_n \tag{45}$$

Les coefficients  $C_i$  sont définis par :

$$C_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial X_i} \right)_{X_{j \neq i}}$$

Les couples  $(C_i, X_i)$  sont appelés **grandeurs conjuguées**.

Nota : ainsi, un couple  $(C_i, X_i)$  définit le terme différentiel  $C_i dX_i$  alors que le couple  $(X_i, C_i)$  définit un terme différentiel  $X_i dC_i$ .

La totalité de l'information contenue dans la fonction  $Z(X_1, \dots, X_n)$  est constituée par l'ensemble des  $n$  couples de grandeurs conjuguées  $(C_1, X_1), \dots, (C_n, X_n)$ .

Les transformations de **Legendre** permettent de définir à partir d'une fonction donnée  $Z(X_1, \dots, X_n)$  des fonctions, appelées **transformées de Legendre de la fonction Z**.

Chaque transformation consiste à remplacer un ou plusieurs couples  $(C_i, X_i)$  par des couples  $(-X_i, C_i)$ . Les termes  $C_i dX_i$  sont alors remplacés par les termes  $-X_i dC_i$ .

Pour chaque fonction  $Z$  de  $n$  variables indépendantes, définie par une relation différentielle de la forme (45), on peut définir  $2^n - 1$  fonctions  $L_i$ , transformées de Legendre de la fonction  $Z$  :

|                     |                                   |          |
|---------------------|-----------------------------------|----------|
| $L_1 = Z - C_1 X_1$ | $L_{1,2} = Z - C_1 X_1 - C_2 X_2$ | ... etc. |
| $L_2 = Z - C_2 X_2$ | $L_{1,3} = Z - C_1 X_1 - C_3 X_3$ |          |
| $\vdots$            | $\vdots$                          |          |
| $L_n = Z - C_n X_n$ | $L_{1,n} = Z - C_1 X_1 - C_n X_n$ |          |

Soit une fonction à 3 variables  $Z(X_1, X_2, X_3)$  définie à partir de la relation différentielle :

$$dZ = C_1 dX_1 + C_2 dX_2 + C_3 dX_3$$

Il est possible de définir 7 fonctions transformées de Legendre. La transformée  $L_1$  est définie par :

$$L_1 = Z - C_1 X_1$$

D'où :

$$dL_1 = dZ - C_1 dX_1 - X_1 dC_1$$

$$dL_1 = -X_1 dC_1 + C_2 dX_2 + C_3 dX_3$$

On constate que  $L_1$  est une fonction des trois variables  $(C_1, X_2, X_3)$ , avec :

$$X_1 = -\left(\frac{\partial L_1}{\partial C_1}\right)_{X_2, X_3} \quad C_2 = \left(\frac{\partial L_1}{\partial X_2}\right)_{C_1, X_3} \quad C_3 = \left(\frac{\partial L_1}{\partial X_3}\right)_{C_1, X_2}$$

On en déduit :

$$C_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2}\right)_{X_1, X_3} = \left(\frac{\partial L_1}{\partial X_2}\right)_{C_1, X_3} \quad \text{et} \quad C_3 = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_3}\right)_{X_1, X_2} = \left(\frac{\partial L_1}{\partial X_3}\right)_{C_1, X_2}$$

Si on applique à  $L_1$  la transformation de Legendre relative au couple  $(-X_1, C_1)$ , on obtient à nouveau la fonction  $Z$  car le couple  $(-C_1, -X_1)$  est équivalent au couple  $(C_1, X_1)$ .

**La transformation de Legendre permet d'effectuer des changements de variables sans perte d'information.**

## 6.2 Transformées de Legendre de l'énergie interne

La forme canonique de l'énergie interne d'un système fermé à composition constante est obtenue à l'aide des variables  $S$  et  $V$  :

$$U = U(S, V)$$

$$dU = TdS - PdV$$

L'énergie interne dans sa forme canonique est caractérisée par deux couples de grandeurs conjuguées :

$$(T, S) \quad \text{et} \quad (-P, V)$$

On peut définir, à partir de ces relations, **trois** fonctions, transformées de Legendre de l'énergie interne. Ces nouvelles fonctions contiennent la même information que l'énergie interne, elles sont *équivalentes du point de vue thermodynamique*.

### 6.2.1 Première transformée de Legendre

On substitue au couple  $(-P, V)$  le couple  $(-V, -P) \equiv (V, P)$ .

La nouvelle fonction, caractérisée par la lettre  $H$ , est définie par  $H = U + PV$ . Il s'agit de la fonction **enthalpie** déjà définie, d'où :

$$dH = TdS + VdP$$

L'enthalpie a pour *variables canoniques* les variables  $(S, P)$ .

### 6.2.2 Deuxième transformée de Legendre

On substitue au couple  $(T, S)$  le couple  $(-S, T)$ .

La nouvelle fonction, caractérisée par la lettre  $A$ , est définie par  $A = U - TS$  et est appelée **énergie de Helmholtz** (ou *énergie libre*) d'où :

$$dA = -SdT - PdV$$

L'énergie de Helmholtz a pour *variables canoniques* les variables  $(T, V)$ .

**Nota :** l'énergie de Helmholtz  $A$  était anciennement notée  $F$ . La notation  $F$  a été abandonnée dans les recommandations pour éviter la confusion avec les forces  $F$ . La notation  $A$  est celle de l'IUPAC.

### 6.2.3 Troisième transformée de Legendre

On effectue simultanément les deux premières substitutions.

On obtient ainsi une fonction, caractérisée par la lettre  $G$ , dont les *variables canoniques* sont  $(T, P)$ , et qui est définie par

$$G = U + PV - TS \equiv H - TS$$

et qui est appelée **énergie de Gibbs** (ou *enthalpie libre*) d'où :

$$dG = -SdT + VdP$$

Les quatre fonctions énergétiques  $U, H, A, G$  sont d'une extrême importance et constituent les fonctions de base de la thermodynamique chimique (tableau 1).

Tableau 1 – Les quatre fonctions énergétiques

| Fonctions<br>(nom et symbole)                                      | Définitions                            | Variables canoniques | Formes différentielles |
|--|--|----------------------|------------------------|
| <b>Énergie interne : <math>U</math></b>                            | Premier principe de la thermodynamique | $S, V$               | $dU = TdS - PdV$       |
| <b>Enthalpie : <math>H</math></b>                                  | $U + PV$                               | $S, P$               | $dH = TdS + VdP$       |
| <b>Énergie de Helmholtz : <math>A</math></b><br>(ex énergie libre) | $U - TS$                               | $T, V$               | $dA = -SdT - PdV$      |
| <b>Énergie de Gibbs : <math>G</math></b><br>(ex enthalpie libre)   | $U + PV - TS$                          | $T, P$               | $dG = -SdT + VdP$      |

## 6.3 Potentiel chimique

### 6.3.1 Définition

Considérons un **système monophasique** quelconque dont la composition est susceptible de varier (par exemple, un système ouvert

ou un système fermé siège d'une réaction chimique). Les quantités de chacun des constituants du système deviennent alors des variables d'état.

L'énergie interne totale  $U$  peut donc être représentée par une fonction mathématique des variables canoniques  $S$  et  $V$  ainsi que des quantités  $n_1, n_2, \dots, n_r$  :

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_i, \dots, n_r)$$

Cette fonction mathématique est la forme canonique de l'énergie interne d'un système monophasique à composition variable.

On en déduit la différentielle totale exacte :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, \dots, n_i, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, \dots, n_i, \dots} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

**Définition :** on appelle **potentiel chimique d'un constituant  $i$  d'un système monophasique**, la grandeur intensive  $\mu_i$ , dérivée partielle par rapport à la quantité  $n_i$  de la forme canonique de l'énergie interne :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (46)$$

Si le système est uniforme :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = T \text{ et } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -P \quad (47)$$

D'où :

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

Relation fondamentale applicable à un système monophasique uniforme (ouvert ou fermé) (48)

**Attention :** le potentiel chimique n'est pas l'énergie interne molaire partielle

$$\bar{u}_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

### 6.3.2 Variables canoniques des fonctions thermodynamiques

Les différentielles des fonctions  $H, A, G$ , peuvent être exprimées à partir de la différentielle (48). On obtient ainsi les **expressions canoniques** des fonctions  $H, A, G$  :

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \\ dA &= -SdT - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

Les quatre fonctions  $U, H, A, G$ , étant équivalentes du point de vue du contenu thermodynamique, il n'est donc pas surprenant de pouvoir définir le potentiel chimique des constituants à partir de chacune d'entre elles :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Les potentiels chimiques  $\mu_i$  et les quantités  $n_i$  forment des couples de grandes conjuguées pour chacune des formes canoniques des fonctions  $U, H, A, G$ .

**Le potentiel chimique est identique à l'énergie de Gibbs molaire partielle**

$$\mu_i \equiv \bar{g}_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Par la suite, nous utiliserons de préférence la notation  $\bar{g}_i$ .

## 6.4 Relations de Maxwell

Les expressions (49) sont des *différentielles totales exactes*. En identifiant les coefficients différentiels avec les dérivées premières et en notant que les dérivées secondes sont indépendantes de l'ordre des dérivations, on établit les **relations de Maxwell**.

### ■ Identification des dérivées premières

$$\left. \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} \\ P &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, n_i} \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} \\ S &= -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, n_i} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

### ■ Égalisation des dérivées secondes

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} ; \quad \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \equiv \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_i} \text{ et } -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, n_i} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, n_i} \text{ et } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_i} \end{aligned} \right\}$$

Si on introduit dans les relations ci-dessus les coefficients thermodynamiques thermoélastiques  $\alpha, \beta, \kappa_T$ , on obtient :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \beta P \text{ et } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha V \quad (51)$$

#### Remarque

A partir d'un système monophasique uniforme on peut définir les propriétés de la phase à l'aide des grandeurs molaires totales. Si  $s$  et  $v$  sont respectivement l'entropie et le volume molaires, il vient :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \equiv \beta P \text{ et } \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \equiv -\alpha v$$

### 6.4.1 Enthalpie et entropie molaires fonctions de $T$ et de $P$

Pour un système monophasique uniforme à composition constante :

$$dh = C_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP = Tds + vdP \text{ avec } ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P dT - \alpha v dP$$

Tableau 2 – Calcul des dérivées (1)

| Variable | $P$               | $v$              | $T$                     | $u$  | $h$                                | $s$               |
|----------|-------------------|------------------|-------------------------|--|------------------------------------|-------------------|
| $v dP$   | 0                 | $\beta Pv$       | -1                      | $\alpha Pv - C_p$                            | $-C_p$                             | $C_p$             |
| $P dv$   | $\alpha Pv$       | 0                | $P \kappa_T$            | $P \kappa_T C_v$                             | $P \kappa_T C_v + \alpha Pv$       | $-P \kappa_T C_v$ |
| $dT$     | 1                 | 1                | 0                       | $P \kappa_T - \alpha T$                      | $1 - \alpha T$                     | $\alpha T$        |
| $du$     | $C_p - \alpha Pv$ | $C_v$            | $\alpha T - P \kappa_T$ | 0  | $C_p - P \kappa_T C_v - \alpha Pv$ | $P \kappa_T C_v$  |
| $dh$     | $C_p$             | $C_v + \beta Pv$ | $\alpha T - 1$          | $\alpha Pv + P \kappa_T C_v - C_p$           | 0                                  | $C_p$             |
| $T ds$   | $C_p$             | $C_v$            | $\alpha T$              | $P \kappa_T C_v$                             | $C_p$                              | 0                 |
| $dg$     | $-s$              | $\beta Pv - s$   | -1                      | $(\alpha T - P \kappa_T)s + \alpha Pv - C_p$ | $(\alpha T - 1)s - C_p$            | $C_p - \alpha Ts$ |

(1) Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\kappa_T$  sont les coefficients thermoélastiques définis au paragraphe 4.3.5.

On en déduit :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \equiv \frac{C_p}{T} \text{ et } \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \equiv v(1 - \alpha T)$$

On établit ainsi les expressions différentielles :

$$dh = C_p dT + v(1 - \alpha T) dP \tag{52}$$

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - \alpha v dP \tag{53}$$

### 6.4.2 Énergie interne et entropie molaires fonctions de $T$ et de $v$

Pour des systèmes monophasiques à composition constante :

$$du = C_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \text{ et } ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \beta P dv$$

On en déduit comme précédemment :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \equiv \frac{C_v}{T} \text{ et } \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \equiv P(\beta T - 1)$$

D'où :

$$du = C_v dT + P(\beta T - 1) dv \tag{54}$$

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + \beta P dv \tag{55}$$

avec  $dv = \alpha v dT - \kappa_T v dP$ .

Après substitution dans (55) de  $dv$  par son expression différentielle, on obtient :

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + \beta P (\alpha v dT - \kappa_T v dP)$$

En identifiant cette relation avec (53), on établit la relation (56), appelée parfois « relation de Mayer généralisée » :

$$C_p - C_v = \alpha \beta P v T \tag{56}$$

### 6.5 Différentielles quelconques des fonctions d'état

Le tableau 2 permet de calculer les dérivées partielles des principales fonctions d'état susceptibles d'être rencontrées lors de la description des systèmes monophasiques uniformes.

#### Mode d'emploi

La première colonne contient les éléments différentiels dont le rapport deux à deux définit les dérivées à expliciter.

La première ligne contient les variables maintenues constantes lors des dérivations partielles.

**Exemple :**  $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P = C_p - \alpha Pv$       $\frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_v = \frac{C_v + \beta Pv}{C_v}$

## 7. Troisième principe de la thermodynamique

Il est encore appelé principe de Nernst.

Nernst, au vu des résultats d'expériences effectuées à basses températures sur des substances pures (électrochimie, calorimétrie), a énoncé le principe qui porte son nom.

A la température de *zéro kelvin*, l'entropie de tout corps pur, parfaitement cristallisé dans sa forme stable, est nulle.

La variation d'entropie molaire d'une substance **monophasique** uniforme au cours d'une transformation isobare qui fait passer sa température de  $T_0$  à  $T$  est calculable par :

$$s(T) - s(T_0) = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T}$$

On sait mesurer par calorimétrie les capacités calorifiques en fonction de la température.

Si la nature de la phase ne change pas au cours de la transformation (pas de transition de phases), la *variation d'entropie* est mesurée par l'aire limitée par la courbe représentative de  $\frac{C_p}{T}$  en fonction de  $T$  (figure 10).

On admet que  $\frac{C_p}{T}$  tend vers la valeur nulle lorsque la température tend vers zéro kelvin.

La *valeur minimale* de la température accessible par l'expérience ( $T_m$ ) a diminué au cours du temps par suite des progrès des techniques calorimétriques mises en œuvre. L'extrapolation de la courbe

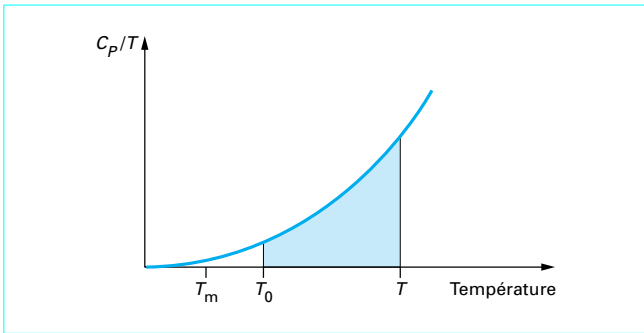


Figure 10 – Variation de  $\frac{C_p}{T}$  en fonction de la température

expérimentale jusqu'à la température de zéro kelvin nécessite l'utilisation d'un modèle théorique (par exemple, le modèle de Debye).

**Nota :** la capacité thermique d'une substance monophasique étant une grandeur positive, l'entropie est une fonction croissante de la température.

En tenant compte du principe de Nernst et de la remarque précédente, on justifie que **l'entropie d'un corps pur est toujours positive**.

## 8. Systèmes ouverts

### 8.1 Bilan massique dans un système ouvert

Un *système ouvert* est délimité par une enveloppe éventuellement déformable possédant au moins une ouverture qui autorise un *transfert de matière*.

L'enveloppe et la portion d'espace qu'elle délimite sont appelées **surface de contrôle** et **volume de contrôle** respectivement. La description d'un tel système nécessite, notamment, un repérage précis des ouvertures ainsi que leur identification par rapport aux transferts de matière (entrées ou sorties) (figure 11).

*A priori* le transfert de matière modifie la *masse totale* de la matière contenue dans le volume de contrôle pendant la durée de ce transfert.

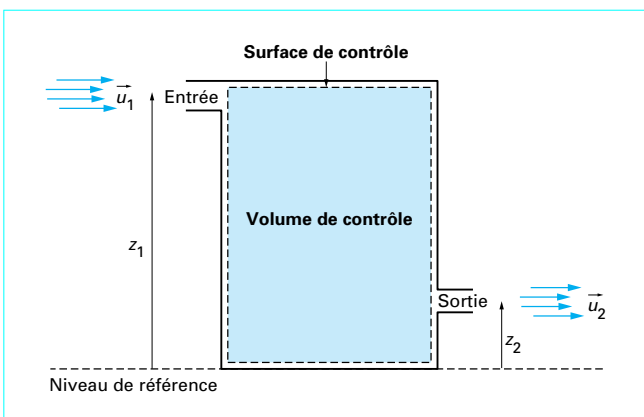


Figure 11 – Système ouvert

Considérons le cas d'un *fluide* qui pénètre dans un système à travers un orifice  $i$  dont l'aire totale est  $A_i$  avec une vitesse d'écoulement  $\vec{u}_i$ .

#### ■ Débit massique de matière

Soit  $\delta m_i$  la masse élémentaire de fluide qui pénètre dans le système pendant le temps  $\delta t$ .

On définit le *débit massique de matière* (noté  $\dot{m}_i$ ) comme étant la masse de fluide qui traverse le plan d'entrée de l'orifice «  $i$  » par unité de temps.

Le débit massique est une grandeur « instantanée » :

$$\dot{m}_i \equiv \frac{\delta m_i}{\delta t}$$

#### ■ Convention de signe

**Le débit massique est positif lorsque la matière pénètre dans le système ouvert.**

Considérons le transfert de matière à travers un élément infinitésimal de l'orifice  $i$  dont l'aire est  $dA_i$ . Le débit massique de matière « local » est exprimé à l'aide d'une notation vectorielle faisant intervenir le vecteur vitesse  $\vec{u}_i$  et le vecteur surface ( $dA_i \times \vec{n}_i$ ) où  $\vec{n}_i$  est le vecteur unitaire, normal à la section et orienté vers l'extérieur (convention usuelle) (figure 12).

Le débit massique local est alors :

$$\dot{m} = -\rho \vec{u} \times dA \times \vec{n} \quad (57)$$

avec  $\rho$  masse volumique.

Le signe « moins » est la manifestation de la convention de signe.

#### ■ Application au bilan massique de matière

Considérons un système ouvert possédant plusieurs ouvertures désignées par leur numéro  $i = 1, 2, \dots, n$  et traversées par des courants de matière caractérisés par leur masse volumique  $\rho_i$ , leur vitesse  $\vec{u}_i$ .

La variation de la masse totale de la matière contenue dans le volume de contrôle par unité de temps peut être calculée en tenant compte de la loi de conservation de la masse

$$\left( \frac{dm_{\text{tot}}}{dt} \right)_{\text{système}} = \left( \sum_i \dot{m}_i \right) \quad (58)$$

(somme algébrique sur toutes les ouvertures  $i$ )

Ce *bilan massique de matière* peut aussi prendre une *forme arithmétique* lorsque les entrées et les sorties sont bien identifiées (ce qui est souvent le cas). Dans ces conditions, *les débits sont affranchis de toute convention de signe et sont comptés positivement quel que soit le sens de l'écoulement*.

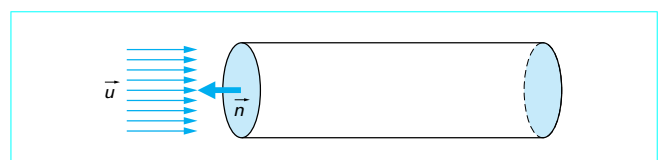


Figure 12 – Convention de signe

La relation (58) se transforme dans ces conditions en :

$$\left(\frac{dm_{\text{tot}}}{dt}\right)_{\text{système}} = \left(\sum_{\text{entrées}} \dot{m}_e - \sum_{\text{sorties}} \dot{m}_s\right) \quad (59)$$

Le premier terme du second membre représente la somme arithmétique des débits massiques d'entrée, le second celle des débits de sortie.

La surface de contrôle n'étant pas forcément rigide, le fluide pouvant avoir une masse volumique variable, etc., la masse totale de la matière contenue dans le volume de contrôle est exprimée par :

$$(m_{\text{tot}})_{\text{système}} = \iiint_{\text{volume de contrôle}} \rho \, dV$$

D'où l'expression générale :

$$\frac{d}{dt} \left[ \iiint_{\text{volume}} \rho \, dV \right] = - \sum_{i=1, n} \left( \iint_{\text{orifice } i} \rho_i \vec{u}_i \times d\vec{A}_i \times \vec{n}_i \right) \quad (60)$$

La mise en œuvre de la relation (60) nécessite des codes de calcul spécialisés dans le domaine de la mécanique des fluides compressibles.

## 8.2 Modèle de l'écoulement unidirectionnel

Pour effectuer l'analyse thermodynamique d'installations industrielles, on peut recourir à des modèles s'appuyant sur des hypothèses simplificatrices dont la légitimité doit toutefois être vérifiée.

### ■ Hypothèses de l'écoulement unidirectionnel

On admet que les propriétés intensives du fluide sont uniformes en tout point de la portion de surface de contrôle qu'il traverse (orifice supposé plan) et que le courant de matière (flux) est normal à celle-ci.

Ainsi, pour l'application de la relation générale (60), on pose les hypothèses suivantes :

$$\vec{u}_i \cdot \vec{n}_i \equiv \pm |u_i| \quad \text{et} \quad \rho_i \text{ est uniforme}$$

Dans ce cas, la variation de la masse totale se calcule par :

$$(dm_{\text{tot}})_{\text{système}} = \left( \sum_{i=1, n} \rho_i A_i u_i \right) dt \quad (61)$$

avec la vitesse  $u_i > 0$  lorsque le fluide pénètre dans le système.

### ■ Bilan arithmétique

$$(dm_{\text{tot}})_{\text{système}} = \left\{ \left( \sum_{\text{entrées}} \rho_e A_e u_e \right) - \left( \sum_{\text{sorties}} \rho_s A_s u_s \right) \right\} dt \quad (62)$$

## 8.3 Bilan énergétique dans un système ouvert

### 8.3.1 Grandeurs spécifiques massiques

A toute propriété extensive  $X$  d'une quantité de matière de masse  $m$  on associe la grandeur spécifique massique  $\bar{X}$  définie par :

$$\bar{X} = \frac{X}{m}$$

Lorsque de la matière traverse la surface de contrôle par des orifices (entrées ou sorties), avec des débits massiques  $\dot{m}_i$ , la grandeur totale  $(X_{\text{tot}})_{\text{système}}$  varie selon :

$$\left(\frac{dX_{\text{tot}}}{dt}\right)_{\text{système}} = \sum_i (\bar{X}_i \dot{m}_i) \quad (63)$$

variation liée aux transferts de matière (bilan algébrique).

La propriété  $(X_{\text{tot}})_{\text{système}}$  est susceptible de varier par suite d'interactions avec le milieu extérieur *autres que les transferts de matière* (cas des systèmes fermés), ces variations s'ajoutent alors à celles causées par les transferts de matière.

### 8.3.2 Énergie spécifique d'un fluide en mouvement

#### ■ Hypothèses simplificatrices

● On considère que la seule énergie potentielle à prendre éventuellement en compte est celle qui résulte du champ de forces volumiques de la pesanteur. Soit :

$$E_p = mgz$$

On en déduit :

$$\bar{E}_p = gz$$

avec  $m$  masse du système,  
 $z$  altitude dans un référentiel extérieur,  
 $g$  scalaire qui représente l'accélération de la pesanteur (l'accélération normale de la pesanteur est  $g_n = 9,80665 \text{ m.s}^{-2}$ ).

● On considère également que l'énergie cinétique est exclusivement celle d'un mouvement de translation.

Soit :

$$E_c = \frac{mu^2}{2}$$

On en déduit :

$$\bar{E}_c = \frac{u^2}{2}$$

avec  $m$  masse du système,  
 $u$  sa vitesse de translation.

■ L'énergie spécifique massique  $\bar{E}_i$  d'une substance qui traverse la surface de contrôle par l'orifice  $i$  est explicitée par :

$$\bar{E}_i = gz_i + \frac{u_i^2}{2} + \bar{U}_i \quad (64)$$

avec  $\bar{U}_i$  énergie interne massique.

### 8.3.3 Bilans d'énergie sur un système ouvert

La variation d'énergie totale d'un système thermoélastique ouvert résulte de deux types de transferts :

- a) les **transferts de matière** à travers des orifices  $i$  ;
- b) les **transfert d'énergie** à travers la surface de contrôle, caractérisés par la quantité de chaleur  $\dot{Q}$  et le travail mécanique volumique  $\dot{W}_{\text{méc}}$  reçus par unité de temps (puissances).

Le système reçoit au total, par unité de temps, un travail  $\dot{W}_{\text{tot}}$  qui inclut le travail nécessaire par la mise en œuvre du transfert de matière :

$$\dot{W}_{\text{tot}} = \dot{W}_{\text{méc}} + \dot{W}_{\text{transfert}}$$

**Nota :** la quantité totale de chaleur reçue est exclusivement celle qui correspond aux transferts à travers la surface de contrôle. Il n'y a pas de chaleur reçue par le système par suite du transfert de matière.

L'énergie étant une grandeur conservative, on peut écrire le bilan :

$$\left(\frac{dE_{\text{tot}}}{dt}\right)_{\text{système}} = \dot{Q} + \dot{W}_{\text{méc}} + \dot{W}_{\text{transfert}} + \sum_i \left( \left( gz_i + \frac{u_i^2}{2} + \bar{U}_i \right) \dot{m}_i \right) \quad (65)$$

L'exploitation de ce bilan nécessite de connaître le travail de transfert.

#### ■ Analyse de l'introduction d'une quantité de matière

Considérons un système ouvert A susceptible de recevoir une quantité de matière représentée par le système B (figure 13a).

On a, à l'instant  $t$  :

$$(E_{\text{tot}})_A = m_A \bar{E}_A \quad \text{et} \quad (E_{\text{tot}})_B = m_B \bar{E}_B$$

Le volume de fluide à introduire est :

$$V_B = m_B \bar{V}_B$$

On peut représenter le même ensemble comme un système fermé C obtenu par la réunion des deux systèmes A et B :

$$C = A \cup B$$

L'énergie est une grandeur extensive donc additive, d'où :

$$(E_{\text{tot}})_{A \cup B} = (E_{\text{tot}})_A + (E_{\text{tot}})_B$$

Si l'on comprime le système fermé C jusqu'à ce que le volume total soit à nouveau celui du volume de contrôle initial du système A, on transfère la totalité du fluide du système B dans le système A.

Au cours de cette compression, entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , il faut fournir au système C un travail élémentaire :

$$\delta W_{\text{transfert}} = - P_B dV_C$$

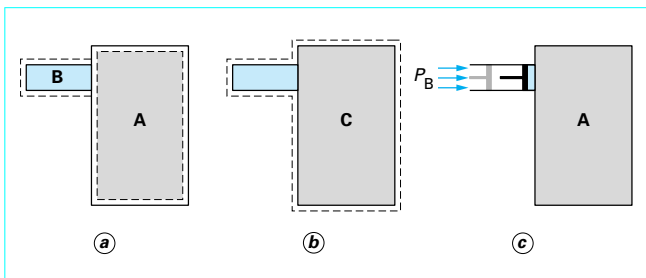


Figure 13 – Schéma d'introduction d'une quantité de matière

La variation de volume  $dV_C$  est identique, en valeur absolue, au volume de fluide transféré dont la masse est  $dm_B$ . D'où :

$$\delta W_{\text{transfert}} = P_B (dm_B \times \bar{V}_B)$$

En rapportant cette relation à l'unité de temps, on obtient :

$$\dot{W}_{\text{transfert}} = \dot{m} P_B \bar{V}_B \quad (66)$$

L'extension de cette expression à toutes les entrées et sorties conduit à :

$$\left(\frac{dE_{\text{tot}}}{dt}\right)_{\text{système}} = \dot{Q} + \dot{W}_{\text{méc}} \sum_i (P_i \bar{V}_i \dot{m}_i) + \sum_i \left( \left( gz_i + \frac{u_i^2}{2} + \bar{U}_i \right) \dot{m}_i \right)$$

Après arrangement des termes, en notant que  $\bar{U}_i + P_i \bar{V}_i \equiv \bar{H}_i$ , il vient :

$$\left(\frac{dE_{\text{tot}}}{dt}\right)_{\text{système}} = \dot{Q} + \dot{W}_{\text{méc}} + \sum_i \left( \left( gz_i + \frac{u_i^2}{2} + \bar{H}_i \right) \dot{m}_i \right) \quad (67)$$

La relation (67) constitue l'expression du premier principe de la thermodynamique appliquée à des systèmes ouverts thermoélastiques dans lesquels les écoulements sont représentés à l'aide du modèle unidimensionnel.

Les grandeurs  $z_i$ ,  $u_i$ ,  $\bar{H}_i$  sont des caractéristiques de la matière à l'instant qui précède le franchissement de la surface de l'orifice  $i$ .

### 8.4 Bilan entropique dans un système ouvert

Le bilan entropique est un bilan **non conservatif** (second principe de la thermodynamique). L'existence de transformations irréversibles au sein du système se traduit par un terme de « source » dans l'expression du bilan.

Soit  $\bar{S}_i$  l'entropie spécifique massique de la matière transférée à travers un orifice  $i$  avec un débit massique  $\dot{m}_i$  et  $\dot{S}^c$  le terme de « source », à savoir l'entropie créée au sein du système par unité de temps (production d'entropie).

Soit  $\dot{Q}_k$  la quantité de chaleur transférée par unité de temps à travers un site  $k$ , localisé sur la surface de contrôle, et dont la température instantanée supposée uniforme est égale à  $T_k$ .

Le bilan entropique s'écrit :

$$\left(\frac{dS_{\text{tot}}}{dt}\right)_{\text{système}} = \sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum_i (\bar{S}_i \dot{m}_i) + \dot{S}^c \quad (68)$$

**Nota :** la relation (68) est établie en admettant que les transferts de matière sont conformes au modèle unidirectionnel.

### 8.5 Régimes permanents et état stationnaire

Dans la suite, pour analyser des systèmes thermoélastiques ouverts ou fermés, on ne considèrera que la possibilité de trois types de transferts :

- transferts de **chaleur** à travers des sites localisés sur l'enveloppe ;
- transferts d'**énergie** par l'intermédiaire de travail mécanique volumique ;
- transferts de **matière** unidirectionnels à travers des orifices plans.

**Régimes permanents**

Lorsqu'un transfert a lieu de telle façon que le flux correspondant est **constant dans le temps**, on dit que ce transfert est effectué en régime **permanent**.

**Exemple** : un transfert de matière en régime permanent est caractérisé par un débit massique constant.

**État stationnaire**

Lorsque **tous** les transferts sont effectués en régime permanent, le système arrive dans un **état stationnaire** caractérisé par le fait que **toutes** ses propriétés d'état sont constantes dans le temps.

Réciproquement, lorsque l'état d'un système est stationnaire, **tous** les transferts sont en régime permanent.

**Conséquences**

Les bilans massiques de matière, d'énergie, d'entropie sont considérablement simplifiés.

**Bilan massique de matière en régime permanent**

$$\sum_{\substack{\text{entrées} \\ \text{sorties}}} \dot{m}_i = 0 \tag{69}$$

**Bilan d'énergie en régime permanent**

$$\dot{Q} + \dot{W}_{\text{méc}} + \sum_{\substack{\text{entrées} \\ \text{sorties}}} \left( \left( gz_i + \frac{u_i^2}{2} + \bar{H}_i \right) \dot{m}_i \right) = 0 \tag{70}$$

**Bilan entropique en régime permanent**

$$\sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \sum_{\substack{\text{entrées} \\ \text{sorties}}} (\bar{S}_i \dot{m}_i) + \dot{S}^c = 0 \tag{71}$$

**Cas particulier important**

Le système comporte une entrée (E) et une sortie (S) et est en régime permanent.

**Bilan massique de matière :**

$$|\dot{m}_E| = |\dot{m}_S| \quad (= \dot{m}) \tag{72}$$

**Bilan énergétique :**

$$\dot{Q} + \dot{W}_{\text{méc}} + \left( \left( \bar{H}_E + g z_E + \frac{u_E^2}{2} \right) - \left( \bar{H}_S + g z_S + \frac{u_S^2}{2} \right) \right) \dot{m} = 0 \tag{73}$$

**Bilan entropique :**

$$\sum_k \frac{\dot{Q}_k}{T_k} + \dot{S}^c + (\bar{S}_E - \bar{S}_S) \dot{m} = 0 \tag{74}$$

A partir des grandeurs instantanées  $\dot{Q}, \dot{W}, \dot{S}^c, \dots$ , on définit les grandeurs rapportées à l'unité de masse de matière qui transite à travers le système :

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}} = \bar{Q} \quad \frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \bar{W} \quad \frac{\dot{S}^c}{\dot{m}} = \bar{S}^c$$

Les bilans énergétique et entropique s'expriment dans ces conditions par :

$$\bar{Q} + \bar{W} + (\bar{H}_E - \bar{H}_S) + g(z_1 - z_2) + \left( \frac{u_1^2}{2} - \frac{u_2^2}{2} \right) = 0 \tag{75}$$

et :

$$\sum_k \frac{\bar{Q}_k}{T_k} + \bar{S}^c + (\bar{S}_E - \bar{S}_S) = 0 \tag{76}$$

avec  $\bar{S}^c$  entropie créée dans le système (irréversibilités internes) par **unité de masse** de matière qui transite par lui.

**Travail réversible**

Considérons un élément infiniment petit d'une conduite parcourue par un fluide dont le débit massique est  $\dot{m}$  (figure 14).

Cet élément de volume reçoit une quantité de chaleur  $\delta \dot{Q}$  et un travail  $\delta \dot{W}$  par unité de temps. Soit  $d\bar{H}$  la variation d'enthalpie spécifique entre l'entrée et la sortie. On a toujours :

$$d\bar{H} = T d\bar{S} + \bar{V} dP$$

De plus, en négligeant  $\bar{E}_p$  et  $\bar{E}_c$  devant  $\bar{H}$ , ce qui se justifie lorsque la vitesse du fluide n'est pas trop grande ( $u \leq 10$  m/s), on obtient :

$$\delta \dot{W} + \delta \dot{Q} - \dot{m} d\bar{H} = 0$$

$$\frac{\delta \dot{Q}}{T} + \delta \dot{S}^c - \dot{m} d\bar{S} = 0$$

On déduit de ces relations :

$$\delta \dot{W} = T \delta \dot{S}^c + \dot{m} \bar{V} dP$$

D'où :

$$\delta \bar{W} = T \delta \bar{S}^c + \bar{V} dP \tag{77}$$

Le travail échangé **réversiblement**  $\bar{W}_{\text{réversible}}$  correspond à une transformation pour laquelle l'entropie créée est nulle. L'intégration de l'équation (77) entre l'entrée et la sortie d'un système ouvert, en régime permanent, dans lequel la vitesse du fluide n'est pas trop élevée devient alors :

$$\bar{W}_{\text{réversible}} = \int_{\text{entrée}}^{\text{sortie}} \bar{V} dP \tag{78}$$

On rappelle que pour un système fermé on a :

$$W_{\text{réversible}} = - \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} P dV$$

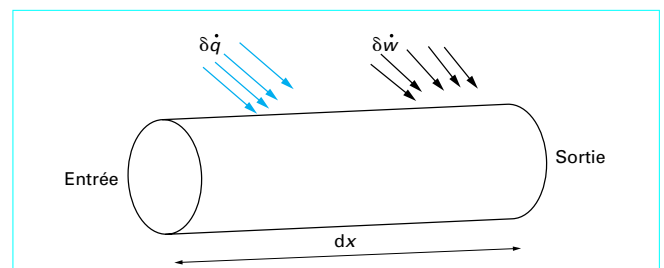


Figure 14 – Travail réversible