Thermodynamique et mécanique des fluides – Chapitre 4

Expression différentielle des principes thermodynamiques

I. Notion de transformation infinitésimale . . . 1
II. Écriture différentielle des principes thermodynamiques . . . 2
II.1. Premier principe de la thermodynamique . . . 2
II.2. Second principe de la thermodynamique . . . 2
II.3. Expressions massiques . . . 2
III. Enthalpie libre . . . 2
III.1. Définition . . . 2
III.2. Évolution spontanée et notion de potentiel thermodynamique . . . 3
IV. Identités thermodynamiques . . . 3
IV.1. Cas d'un système fermé de composition constante . . . 3
IV.2. Expressions massiques . . . 4
IV.3. Cas d'un système fermé de composition variable . . . 5

I. Notion de transformation infinitésimale

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il est possible de décomposer un système macroscopique en un ensemble de sous-systèmes à l'échelle mésoscopique (particules de fluide) afin de définir des variables thermodynamiques qui évoluent de façon continue (pression P par exemple). De façon analogue, il est possible de décomposer une transformation thermodynamique en un ensemble de transformations infinitésimales.

Application :

Une enceinte cylindrique verticale, fermée par un piston mobile de surface S et de masse négligeable, est remplie d'un gaz parfait en équilibre avec le milieu extérieur à la pression P_0 et à la température T_0. On dépose successivement de petites masses sur le piston jusqu'à atteindre une masse totale M, en attendant que le gaz s'équilibre avec le milieu extérieur après chaque ajout. Le volume du gaz passe alors progressivement de V_0 à V_1.
Exprimons le travail des forces de pression correspondant, afin de le comparer au travail obtenu dans le cas d'une compression rapide dont nous avons montré qu'il s'exprime :

$$W_\mathrm{P} = -\left(P_0 + \frac{M\,g}{S}\right)(V_1 - V_0)\,.$$

La transformation étant quasi-statique, la pression exercée par le milieu extérieur s'équilibre avec la pression du gaz après chaque ajout, soit : $P_\mathrm{ext} = P = \dfrac{n\,R\,T_0}{V} = \dfrac{P_0\,V_0}{V}$ d'après la loi des gaz parfaits.
Le travail des forces de pression s'exprime alors : $W_\mathrm{P} = -\displaystyle\int_{V_0}^{V_1} P_\mathrm{ext}\,\mathrm{d}V = -P_0\,V_0\int_{V_0}^{V_1}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -P_0\,V_0\ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$, il est différent de celui obtenu dans le cas d'une compression rapide.

II. Écriture différentielle des principes thermodynamiques

II.1. Premier principe de la thermodynamique

Le **premier principe de la thermodynamique** énonce que la variation de l'énergie d'un système thermodynamique fermé au cours d'une transformation infinitésimale s'exprime :

$$\boxed{\mathrm{d}E = \mathrm{d}E_{\text{c,macro}} + \mathrm{d}E_{\text{p,macro}} + \mathrm{d}U = \delta W + \delta Q}$$

avec :

- $\mathrm{d}E_{\text{c,macro}}$ sa variation infinitésimale d'énergie cinétique ;
- $\mathrm{d}E_{\text{p,macro}}$ sa variation infinitésimale d'énergie potentielle ;
- $\mathrm{d}U$ sa variation infinitésimale d'énergie interne ;
- $\delta W = \delta W_{\text{P}} + \delta W_{\text{autres}}$ le travail élémentaire reçu par les forces de pression et les autres forces ;
- δQ le transfert thermique élémentaire reçu.

Pour simplifier, on supposera que les énergies macroscopiques n'évoluent pas pour les systèmes étudiés dans ce chapitre.

On distingue la différence de notation entre :

- la variation infinitésimale d'une variable ou d'une fonction d'état, que l'on note « d », telle que $\mathrm{d}U$;
- un échange élémentaire au cours d'une transformation infinitésimale, que l'on note « δ », tel que δW.

II.2. Second principe de la thermodynamique

Le **second principe de la thermodynamique** énonce que la variation d'entropie d'un système thermodynamique fermé au cours d'une transformation infinitésimale où il est en contact avec un thermostat à la température T_{ext} s'exprime :

$$\boxed{\mathrm{d}S = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}}$$

avec :

- $\delta S_{\text{éch}} = \dfrac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ l'entropie échangée élémentaire ;
- $\delta S_{\text{créée}} \geqslant 0$ l'entropie créée élémentaire.

II.3. Expressions massiques

Les deux principes de la thermodynamique peuvent également s'exprimer sous la forme massique, c'est-à-dire par unité de masse du système, on écrit alors les différentes grandeurs avec des minuscules :

$$\begin{cases} \mathrm{d}e = \mathrm{d}e_{\text{c,macro}} + \mathrm{d}e_{\text{p,macro}} + \mathrm{d}u = \delta w + \delta q \\ \mathrm{d}s = \delta s_{\text{éch}} + \delta s_{\text{créée}} \end{cases}$$

III. Enthalpie libre

III.1. Définition

L'**enthalpie libre** G d'un système, qui est une fonction d'état extensive, est définie telle que :

$$\boxed{G = H - T\,S}.$$

III.2. Évolution spontanée et notion de potentiel thermodynamique

Une transformation est dite **spontanée** si un système ne reçoit pas d'autres travaux que celui des forces de pression.

Pour une transformation spontanée, isotherme avec $T = T_{\text{ext}}$ et isobare, la variation infinitésimale d'enthalpie libre peut s'exprimer :

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T_{\text{ext}}\,\mathrm{d}S$$

avec $\mathrm{d}H = \delta Q$ comme la transformation est isobare, soit :

$$\mathrm{d}G = \delta Q - T_{\text{ext}}\left(\delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}\right) = \delta Q - T_{\text{ext}}\left(\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}}\right) = -T_{\text{ext}}\,\delta S_{\text{créée}}.$$

Comme $\delta S_{\text{créée}} \geqslant 0$, on en déduit que $\mathrm{d}G \leqslant 0$, l'enthalpie libre d'un système ne peut donc que diminuer au cours d'une transformation spontanée, isotherme et isobare. L'état d'équilibre du système correspond à un minimum de la fonction d'état G.

On appelle **potentiel thermodynamique** une fonction d'état qui est décroissante au cours d'une transformation spontanée, et qui atteint un minimum dans l'état d'équilibre du système étudié. L'enthalpie libre est donc un potentiel thermodynamique pour l'étude des transformations spontanées, isothermes et isobares.

Application :

Montrons que la fonction d'état « énergie libre », définie telle que $F = U - T\,S$, est un potentiel thermodynamique pour l'étude des transformations spontanées, isothermes avec $T = T_{\text{ext}}$ et isochores.
Pour une transformation spontanée, isotherme avec $T = T_{\text{ext}}$ et isochore, on peut s'exprimer : $\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T_{\text{ext}}\,\mathrm{d}S$, avec $\mathrm{d}U = \delta Q$ comme la transformation est isochore, soit : $\mathrm{d}F = \delta Q - T_{\text{ext}}\left(\delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}\right) = \delta Q - T_{\text{ext}}\left(\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}}\right) = -T_{\text{ext}}\,\delta S_{\text{créée}}$.
Comme $\delta S_{\text{créée}} \geqslant 0$, on en déduit que $\mathrm{d}F \leqslant 0$, il s'agit bien d'un potentiel thermodynamique.

IV. Identités thermodynamiques

IV.1. Cas d'un système fermé de composition constante

On peut montrer que l'énergie interne U d'un système fermé de composition constante ne dépend que de deux variables : son entropie S et son volume V. Sa différentielle peut alors s'exprimer :

$$\mathrm{d}U = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V \mathrm{d}S + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S \mathrm{d}V$$

et on définit :

- la **température thermodynamique** :

$$\boxed{T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V}$$

- la **pression thermodynamique** :

$$\boxed{P = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S}.$$

On obtient finalement la **première identité thermodynamique** pour un système fermé de composition constante :

$$\boxed{\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V}.$$

Application :

> Retrouvons l'identité thermodynamique à l'aide des deux principes de la thermodynamique pour une transformation spontanée, isotherme avec $T = T_{\text{ext}}$, isobare avec $P = P_{\text{ext}}$ et réversible.
>
> Le premier principe donne : $\mathrm{d}U = \delta W_{\text{P}} + \delta Q = -P\,\mathrm{d}V + \delta Q$.
>
> Le second principe donne : $\mathrm{d}S = \delta S_{\text{éch}} = \dfrac{\delta Q}{T}$.
>
> On retrouve alors l'identité thermodynamique : $\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$.

À partir de la définition de l'enthalpie $H = U + P\,V$ et de la première identité thermodynamique, on peut exprimer la différentielle :

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}\left(P\,V\right) = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P$$

et on obtient la **seconde identité thermodynamique** pour un système fermé de composition constante :

$$\boxed{\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P}.$$

À partir de la définition de l'enthalpie libre $G = H - T\,S$ et de la seconde identité thermodynamique, on peut exprimer la différentielle :

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \mathrm{d}\left(T\,S\right) = \mathrm{d}H - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T$$

et on obtient la **troisième identité thermodynamique** pour un système fermé de composition constante :

$$\boxed{\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P}.$$

IV.2. Expressions massiques

Les identités thermodynamiques pour un système fermé de composition constante peuvent également s'exprimer sous la forme massique :

$$\begin{cases} \mathrm{d}u = T\,\mathrm{d}s - P\,\mathrm{d}v \\ \mathrm{d}h = T\,\mathrm{d}s + v\,\mathrm{d}P \\ \mathrm{d}g = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}P \end{cases}$$

Application :

> Montrons que la variation d'entropie massique d'un gaz parfait diatomique de masse molaire M entre un état (T_1, v_1) et un état (T_2, v_2) peut s'exprimer :
>
> $$\Delta s = \frac{5\,R}{2\,M}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + \frac{R}{M}\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right).$$
>
> La première identité thermodynamique massique donne : $\mathrm{d}s = \dfrac{\mathrm{d}u + P\,\mathrm{d}v}{T}$, avec $\mathrm{d}u = \dfrac{\mathrm{d}U}{m} = \dfrac{C_{\text{V}}\,\mathrm{d}T}{m} = \dfrac{\frac{5}{2}\,n\,R\,\mathrm{d}T}{m} = \dfrac{5\,R\,\mathrm{d}T}{2\,M}$ et $P = \dfrac{n\,R\,T}{V} = \dfrac{n\,R\,T}{v\,m} = \dfrac{R\,T}{v\,M}$ pour un gaz parfait diatomique, d'où : $\mathrm{d}s = \dfrac{5\,R}{2\,M}\,\dfrac{\mathrm{d}T}{T} + \dfrac{R}{M}\,\dfrac{\mathrm{d}v}{v}$.

En intégrant entre les deux états, on obtient : $\displaystyle\int_{s_1}^{s_2} \mathrm{d}s = \frac{5\,R}{2\,M}\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{R}{M}\int_{v_1}^{v_2}\frac{\mathrm{d}v}{v}$,

soit : $\Delta s = \dfrac{5\,R}{2\,M}\ln\left(\dfrac{T_2}{T_1}\right) + \dfrac{R}{M}\ln\left(\dfrac{v_2}{v_1}\right)$.

IV.3. Cas d'un système fermé de composition variable

Dans le cas d'un système fermé de composition variable, constitué d'un mélange de plusieurs constituants physico-chimiques de quantités de matière n_i, les trois **identités thermodynamiques** s'écrivent :

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \displaystyle\sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P + \displaystyle\sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \displaystyle\sum_i \mu_i\,\mathrm{d}n_i \end{cases}$$

avec μ_i le **potentiel chimique** du constituant i défini tel que :

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

Sachant qu'il est difficile de réaliser des expériences en maintenant constante l'entropie S d'un système, seule la définition à partir de G présente un intérêt pratique. Le potentiel chimique μ_i dépend alors de T, P, et des quantités de matière n_j des autres constituants du mélange.

On admet que l'enthalpie libre d'un mélange peut s'exprimer :

$$G(T,P,n) = \sum_i \mu_i\,n_i.$$

La démonstration de ce résultat n'est pas évidente, et malgré les similarités entre les trois identités thermodynamiques, on ne peut pas exprimer de façon analogue l'énergie interne U ou l'enthalpie H d'un mélange.