

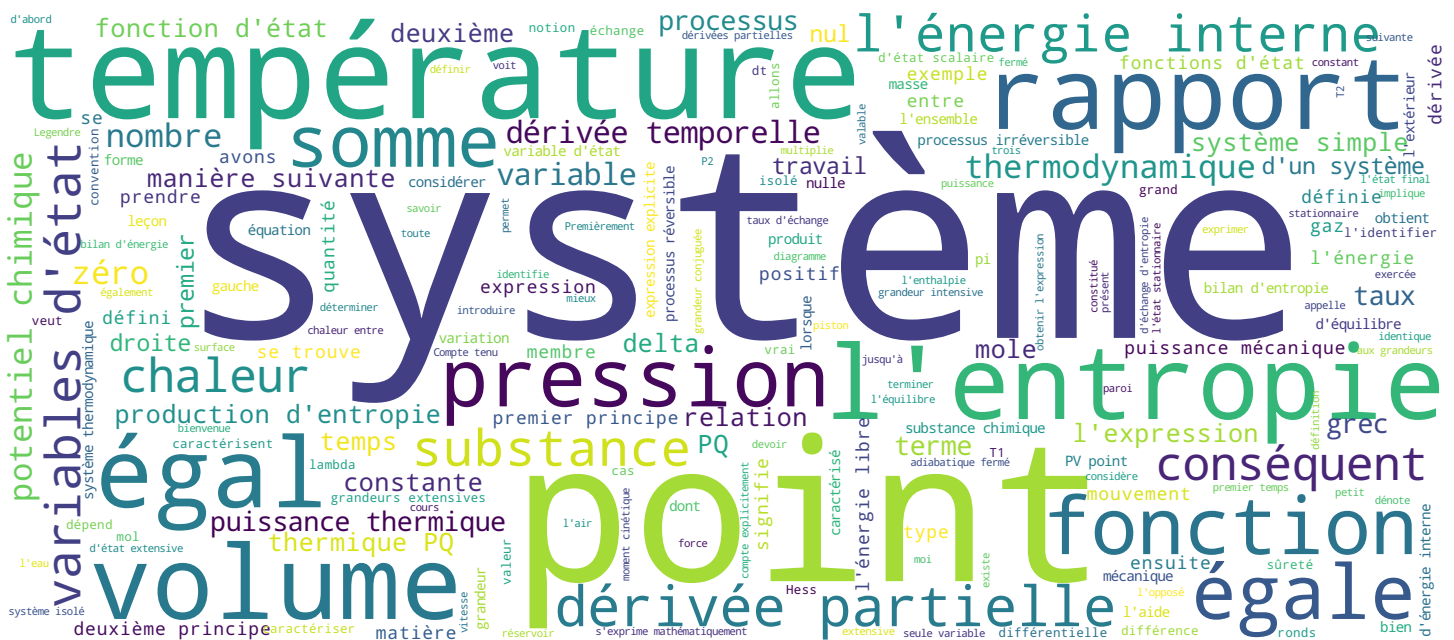
# Thermodynamique

## Température, pression, potentiel chimique

Dr. Sylvain Bréchet



Rudolf Clausius, 1822 - 1888



## Search MOOC



## Video



# Systèmes homogène, uniforme, simple



- Système homogène :  
*Fonctions d'état scalaires intensives identiques (valeur) pour tout sous-système.*
- Système uniforme :  
*Fonctions d'état vectorielles intensives identiques (norme et orientation) pour tout sous-système.*
- Système simple :  
*Etat défini par une seule variable d'état extensive entropie  $S$  « globale ».*

Thermodynamique

Bonjour et bienvenue à se moquer de thermodynamique. Cette leçon est consacrée aux grandeurs fondamentales que sont la température, la pression et le potentiel chimique. Dans un premier temps, on va définir différents types de systèmes : un système homogène, un système uniforme et un système simple. Dans un deuxième temps, on va caractériser des grandeurs extensives. Ces grandeurs sont l'entropie, le volume et la quantité de matière. Ensuite, on caractérisera des grandeurs intensives qui sont les grandeurs conjuguées aux grandeurs extensives qu'on vient de caractériser. Ces grandeurs sont la température, la pression et le potentiel chimique et on terminera en définissant l'état stationnaire d'un système. Un système est dit homogène si les fonctions d'état scalaires intensives qui le caractérisent sont identiques pour tout sous-système, c'est à dire qu'elles ont la même valeur. C'est vrai pour tout sous-système, quelle que soit sa taille. C'est vrai en tout point. Deuxièmement, un système est dit uniforme si les fonctions d'état vectorielles intensives qui le caractérisent sont identiques pour tout sous-système, c'est à dire qu'elles ont la même norme et la même orientation pour tout sous-système.

Notes

Summary



0m 05s

# Systèmes homogène, uniforme, simple



- Système homogène :  
*Fonctions d'état scalaires intensives identiques (valeur) pour tout sous-système.*
- Système uniforme :  
*Fonctions d'état vectorielles intensives identiques (norme et orientation) pour tout sous-système.*
- Système simple :  
*Etat défini par une seule variable d'état extensive entropie  $S$  « globale ».*

Thermodynamique

Donc c'est vrai en tout point. Et pour terminer, un système est dit simple si l'état de ce système est défini par une seule variable d'état extensive qui est entropie  $s$ . Et cette variable est définie globalement.

Notes

Summary



1m 31s

# Entropie, volume, quantité de substance



- Système simple :
  - Variables d'état scalaires extensives :
$$\{X_0, X_1, \dots, X_{r+1}\}$$
  - Entropie :
$$S \equiv X_0$$
  - Volume :
$$V \equiv X_1$$
  - Quantité de substance  $A$  (nombre de moles) :
$$N_A \equiv X_{A+1} \quad \text{où } A = 1, \dots, r$$

Thermodynamique

On va à présent caractériser un système simple. l'État d'un système simple est défini par un ensemble de variables d'état. On considère que ce système simple est dans un référentiel ou si son centre de masse est au repos, et il n'y a pas de mouvement de rotation et donc les variables d'état scalaires et extensives qui caractérisent ce système sont des variables internes. D'après la convention qu'on a choisie, ces variables sont.  $X_0, X_1$  etc jusqu'à  $x$   $r$  plus un. Un système simple est caractérisé par le fait qu'il existe une seule variable entropie pour ce système, donc la première variable  $x$  zéro. On va l'identifier à l'entropie  $S$  et le système a nécessairement un certain volume. Par conséquent, la deuxième variable  $x$  un on va l'identifier au volume  $V$  et pour terminer, le système simple est constitué de  $r$  substances chimiques qu'on va dénoter par l'indice  $A$  qui peut varier entre un et  $r$ . Et pour chaque substance chimique, on aura besoin de spécifier la quantité de substance qui se trouve dans le système. Et donc on va prendre comme variable d'état le nombre de moles de la substance en question. Par conséquent, la variable d'état  $x$   $a$  plus un. On va l'identifier au nombre de moles  $n$   $a$  de la substance  $a$ .

Notes

Summary



1m 51s



- Système simple :

- Fonctions d'état scalaires intensives :

$$\{Y_0, Y_1, \dots, Y_{r+1}\}$$

- Température :  $T \equiv Y_0$

$$T(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial S}$$

- Pression :  $p \equiv -Y_1$

$$p(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv - \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial V}$$

- Potentiel chimique (substance A) :  $\mu_A \equiv Y_{A+1}$

$$\mu_A(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial N_A}$$

Thermodynamique

Le système simple est aussi caractérisé par des fonctions d'état scalaires intensives. Qu'on dénote par convention du grec zéro i, grec un etc jusqu'à y grec r plus. La première fonction d'état scolaire intensive, c'est la température, la température T. Qui est la variable qui est conjuguée à l'entropie S. Par conséquent, on identifie à y zéro. La terme température est une fonction d'état. C'est donc une fonction des variables d'état. Elle est donc fonction de l'entropie du volume V et du nombre de mol de chaque substance chimique. Elle est définie comme la grandeur conjuguée à l'entropie, ce qui s'exprime mathématiquement de la manière suivante. La température est égale à la dérivée partielle de l'énergie interne U par rapport à l'entropie S. La deuxième fonction d'état scolaire intensive qu'on va introduire, c'est la pression P. La pression P est définie. Comme l'opposé de la grandeur conjugué au volume. Par conséquent, on identifie p à moins i. La pression p est une fonction d'état, c'est donc une fonction des variables d'état du système, à savoir l'entropie S, le volume V et le nombre de moles associées à chaque substance chimique.

Notes

Summary



3m 26s





- Système simple :

- Fonctions d'état scalaires intensives :

$$\{Y_0, Y_1, \dots, Y_{r+1}\}$$

- Température :  $T \equiv Y_0$

$$T(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial S}$$

- Pression :  $p \equiv -Y_1$

$$p(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv - \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial V}$$

- Potentiel chimique (substance A) :  $\mu_A \equiv Y_{A+1}$

$$\mu_A(S, V, N_1, \dots, N_r) \equiv \frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial N_A}$$

Thermodynamique

La pression est définie comme moins à l'opposé de la variable conjuguée au volume, ce qui s'exprime mathématiquement de la manière suivante. P est égale à moins la dérivée partielle de l'énergie interne u par rapport au volume v. Il nous reste le potentiel chimique associé à chaque substance, en l'occurrence ici à la substance. Ce potentiel chimique associé à la substance A. On l'appelle mu de A. Il est défini comme la grandeur intensive qui est conjugué au nombre de moles n a de la substance a. Par conséquent, on identifie mu a et y a plus un potentiel chimique mu a. La substance a est une fonction d'état, c'est donc une fonction de. l'Entre pièce du volume V est du nombre de moles de chaque substance chimique. Le potentiel chimique de la substance à bulles A est défini comme la grandeur conjuguée au nombre de mol n a de la substance a ce qui s'exprime mathématiquement de la manière suivante. Le potentiel chimique et la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à une.

Notes

Summary



4m 54s

- Bilan d'énergie interne :

$$\dot{U} = \sum_{i=0}^{r+1} Y_i \dot{X}_i = Y_0 \dot{X}_0 + Y_1 \dot{X}_1 + \sum_{A=1}^r Y_{A+1} \dot{X}_{A+1} \quad \text{où} \quad Y_i = \frac{\partial U}{\partial X_i}$$

- Grandeurs extensives et intensives :

$$X_0 \equiv S \quad X_1 \equiv V \quad X_{A+1} \equiv N_A$$

$$Y_0 \equiv T \quad Y_1 \equiv -p \quad Y_{A+1} \equiv \mu_A$$

- Bilan d'énergie interne :

$$\dot{U} = T \dot{S} - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A$$

- Premier principe :

$$\dot{U} = P_W + P_Q \quad \Rightarrow \quad T \dot{S} - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = P_W + P_Q$$

Thermodynamique

On peut maintenant exprimer le premier principe explicitement en terme des variables d'état physiques du système. Le bilan d'énergie interne s'exprime de la manière suivante. Du point est égale à la somme de zéro à R plus un. Du produit de la dérivée de U par rapport à ce qui est y y. Foie exquis. Point. On peut maintenant prendre les deux premiers termes de cette somme et les sortir. Et donc on écrit du point comme Y0X0 point plus I1X1 point et les termes restant plus la somme de un à r de y a plus un fois x points de a plus un. On a identifié auparavant les grandeurs extensives et intensives x zéro c'est l'entropie. As x c'est le volume v x a plus un c'est le nombre de mol n a de la substance aI0. C'est la température t i, c'est moins la pression p et y a plus un. C'est le potentiel chimique de la substance. À l'aide de ces identifications, on peut exprimer le bilan d'énergie interne de la manière suivante un point est égal à T, est ce point moins PV points plus la somme de A à R de mieux A et n'a point. Le premier principe nous dit par ailleurs que la dérivée temporelle de l'énergie interne, c'est à dire du point. C'est la somme de la puissance mécanique de déformation PW et de la puissance thermique.

Notes

Summary



- Dérivée temporelle de l'entropie :

$$\dot{S} = \frac{1}{T} \left( P_W + P_Q + p \dot{V} - \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A \right)$$

- Deuxième principe (système adiabatiquement fermé) :

$$P_Q = 0 \quad \text{et} \quad \dot{S} = \Pi_S \geq 0$$

- Taux de production d'entropie :

$$\Pi_S = \frac{1}{T} \left( P_W + p \dot{V} - \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A \right) \geq 0$$

- Bilan d'entropie :

$$\dot{S} = \Pi_S + \frac{P_Q}{T} \quad \text{où} \quad P_Q = T I_S$$

Thermodynamique

PQ. En identifiant les membres de droite de ces deux expressions, à savoir ce membre de droite, l'un avec ce membre de droite. Si. On obtient l'équation suivante ds points moins pv points plus la somme de un à r de murs et neuf points est égale à PW plus PQ. A présent. On veut pouvoir appliquer le deuxième principe de la thermodynamique. Ce qu'on va devoir faire, c'est établir une expression explicite pour la dérivée temporelle. De l'entropie, c'est à dire qu'on veut une expression explicite pour espoir. Ce qu'on va devoir faire, c'est prendre les deux derniers termes qui se trouvent dans le ventre de gauche de cette équation elle est passée dans le monde de droite. Et ensuite on divise l'atout par la température. On obtient alors la dérivée temporelle de l'entropie. Est ce point qui est égal à un sûreté qui multiplie pw plus pq plus pv point moins la somme de un à R de mieux. Armé n'a pas. Pour obtenir l'expression du taux de production d'entropie. On va appliquer le deuxième principe pour un système adiabatique fermé. Le système est adiabatique fermé. La puissance thermique PQ est nulle et. La dérivée temporelle de l'entropie se réduit alors au taux de production d'entropie pi de s positifs ou nuls.

Notes

Summary



8m 09s



# Deuxième principe

- Dérivée temporelle de l'entropie :

$$\dot{S} = \frac{1}{T} \left( P_W + P_Q + p \dot{V} - \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A \right)$$

- Deuxième principe (système adiabatiquement fermé) :

$$P_Q = 0 \quad \text{et} \quad \dot{S} = \Pi_S \geq 0$$

- Taux de production d'entropie :

$$\Pi_S = \frac{1}{T} \left( P_W + p \dot{V} - \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A \right) \geq 0$$

- Bilan d'entropie :

$$\dot{S} = \Pi_S + \frac{P_Q}{T} \quad \text{où} \quad P_Q = T I_S$$

Thermodynamique

Donc on peut obtenir l'expression des taux de production d'entropie en partant de l'expression de la dérivée temporelle de l'entropie, et on impose la condition que  $P_Q$  égale zéro et donc le taux de production d'entropie s'exprime comme un sûreté qui multiplie  $P_W$ ,  $P_V$ , points mois la somme de un à  $R$  de mieux  $A$  et n'a pas. Ce taux de production d'entropie peut être positif ou nul. À l'aide de l'expression de ce point et de l'expression de pathos, on est maintenant en mesure d'écrire le bilan d'entropie explicitement en fonction de la puissance thermique  $P_Q$ . Ce bilan d'entropie est le suivant est ce point a de cause première ? C'est le taux de production d'entropie de Hess et la deuxième, c'est le taux d'échange d'entropie de Hess qui s'exprime comme le rapport de la puissance thermique  $P_Q$  sur la température  $T$ . Par conséquent, la puissance thermique  $P_Q$  est liée au taux d'échange d'entropie de Hess à la manière suivante  $P_Q$  est égal à  $T$  yes. Par conséquent, s'il y a échange de chaleur, il y aura échange d'entropie.

Notes

Summary



9m 47s



- Etat stationnaire :

*Variables d'état indépendantes du temps*

- Entropie constante :

$$\dot{S} = 0$$

- Bilan d'entropie et deuxième principe :

$$\dot{S} = \Pi_S + \frac{P_Q}{T} \quad \text{où} \quad \Pi_S \geq 0$$

- Puissance thermique :

$$P_Q = -T \Pi_S \leq 0$$

Thermodynamique

On peut à présent définir l'état stationnaire d'un système. Un système thermodynamique est dans un état stationnaire. Si ces variables d'état sont indépendantes du temps. Exemple l'entropie. L'entropie y est constante. Est ce point égal ? Zéro. On peut maintenant tenir compte explicitement du bilan d'entropie et du deuxième principe. Le bilan d'entropie nous dit quinze points est la somme de deux contributions d'une part et  $P_Q$  sureté d'autre part. Le deuxième principe nous dit que  $\Pi_S$  est plus grand ou égal à zéro. Par conséquent, étant donné que l'entropie est constante, ce point est nul. On en tire une expression explicite de la puissance thermique  $P_Q$  est alors égale à moins le produit de la température fois  $\Pi_S$ . Ceci est plus petit ou égal à zéro. On doit maintenant distinguer deux types de processus qui ont lieu sur un système qui se trouve dans un état stationnaire. Le premier type de processus est un processus réversible. Si on a un processus réversible, il doit s'annuler, ce qui signifie que  $P_Q$  est nul et donc il ne peut pas y avoir d'échange de chaleur entre le système et l'extérieur. Pour un processus réversible lorsque le système est dans un état stationnaire.

Notes

Summary





- Etat stationnaire :

*Variables d'état indépendantes du temps*

- Entropie constante :

$$\dot{S} = 0$$

- Bilan d'entropie et deuxième principe :

$$\dot{S} = \Pi_S + \frac{P_Q}{T} \quad \text{où} \quad \Pi_S \geq 0$$

- Puissance thermique :

$$P_Q = -T \Pi_S \leq 0$$

Thermodynamique

Deuxième cas de figure on a un processus irréversible. Si le processus est irréversible, c'est positif. Ce qui implique nécessairement que  $P_Q$  est négatif. Et donc, si on a un processus irréversible pour un système qui est dans un état stationnaire, il y a un échange de chaleur entre le système et l'extérieur, et cet échange de chaleur est en fait une évacuation de chaleur. Pourquoi ? Si le système subit un processus irréversible, il y aura production de chaleur à l'intérieur même du système pour que le système soit dans un état stationnaire, c'est à dire que ces variables d'état soient indépendantes du temps. Il faudra alors que ce système évacue de la chaleur. Sa puissance thermique doit être négative.

Notes

Summary



12m 28s