Génie Electrique et Electronique
2025-2026
Bachelor semestre 5

Cours « Conversion d'énergie »
Partie I.2
Rappels de thermodynamique

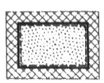
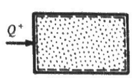
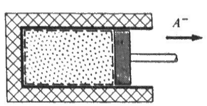
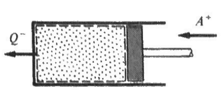
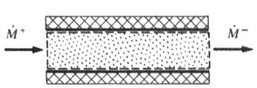
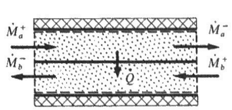
Prof. Mario Paolone
Laboratoire de Systèmes Electriques Distribués l'EPFL
École Polytechnique Fédérale de Lausanne

Index de la leçons

Définitions et principes de base de la thermodynamique

Définition – ***Système thermodynamique***: est l'ensemble des corps situés à l'intérieur d'une surface fermée que nous appelons **frontière**.

Définition – ***Frontière*** : est en général une surface géométrique imaginaire. Toutefois, elle peut être une *surface réelle*, matérialisée, par exemple, par une paroi solide. La frontière peut être **indéformable ou déformable**.

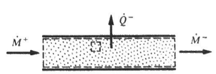
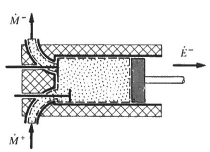
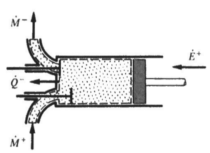
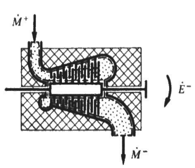
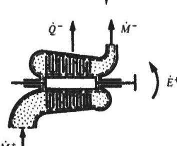
cas	représentation schématique	système thermodynamique	transfert	exemples
(a)		fermé adiabate sans travail	– – –	récipient fermé calorifugé à volume fixe
(b)		fermé non adiabate sans travail	– chaleur –	récipient fermé non calorifugé à volume fixe
(c)		fermé adiabate avec travail	– – travail	récipient fermé calorifugé à volume variable
(d)		fermé non adiabate avec travail	– chaleur travail	récipient fermé non calorifugé à volume variable
(e)		ouvert adiabate sans travail	masse – –	tube calorifugé
(f)		ouvert adiabate sans travail	masse – –	transmetteur d'énergie: échauffeur, récupérateur...

Exemples (1/2) de systèmes thermodynamiques simples. Adapté de [1]

Définitions et principes de base de la thermodynamique

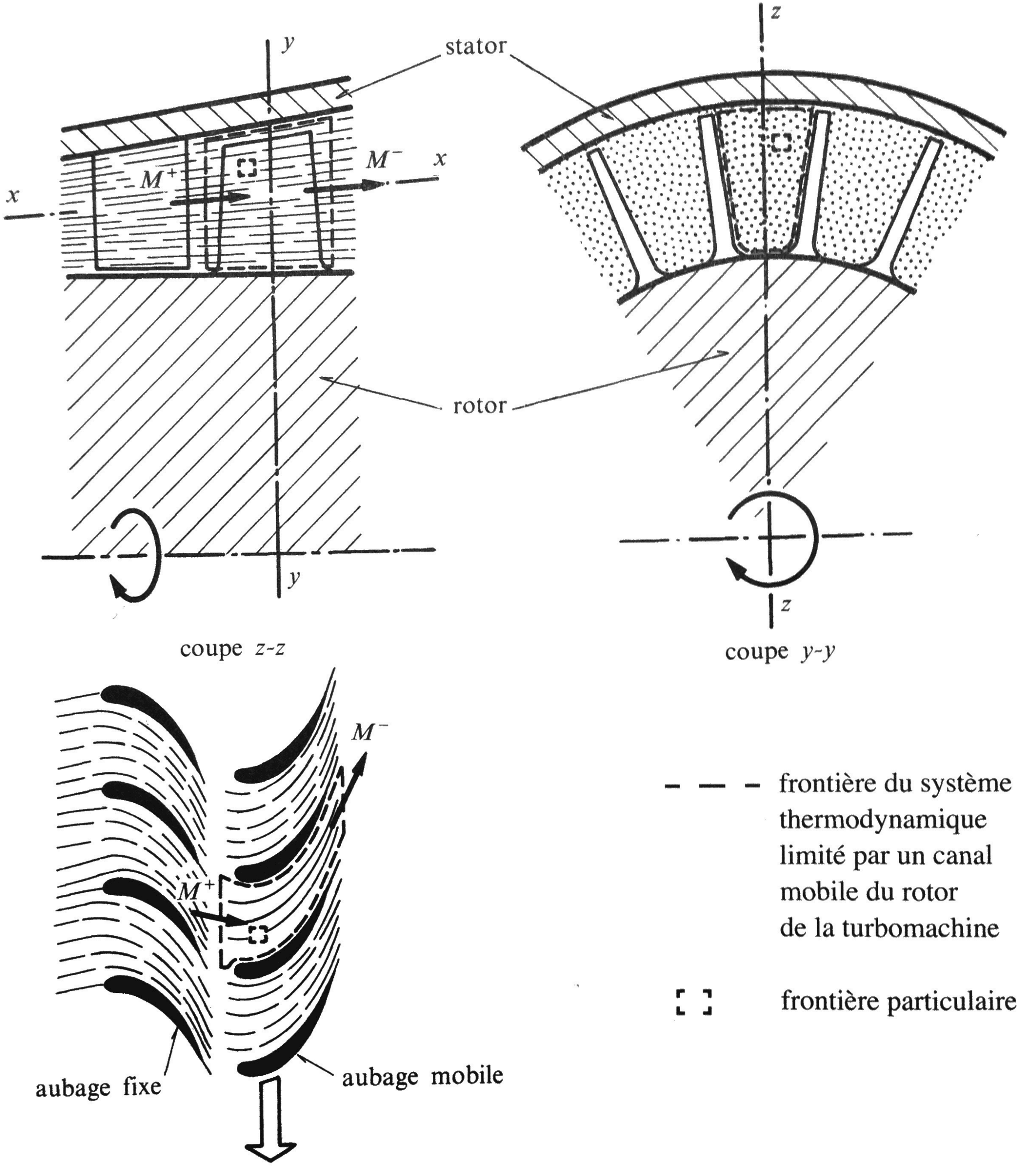
Définition – ***Système thermodynamique***: est l'ensemble des corps situés à l'intérieur d'une <u>surface fermée que nous appelons frontière.</u>

Définition – ***Frontière*** : est en général une <u>surface géométrique imaginaire</u>. Toutefois, elle peut être une *surface réelle*, matérialisée, par exemple, par une paroi solide. La frontière peut être **indéformable ou déformable**.

cas	représentation schématique	système thermodynamique	transfert	exemples
(g)		ouvert non adiabate sans travail	masse chaleur –	tube non calorifugé: tube de chaudière, de condenseur...
(h)		ouvert adiabate avec travail	masse – travail	machine à vapeur pompe alternative
(i)		ouvert non adiabate avec travail	masse chaleur travail	compresseur à piston moteur à essence moteur Diesel
(j)		ouvert adiabate avec travail	masse – travail	turbine à vapeur turbine à gaz turbine hydraulique
(k)		ouvert non adiabate avec travail	masse chaleur travail	turbocompresseur turbopompe

Exemples (2/2) de systèmes thermodynamiques simples. Adapté de [1]

Autres exemples de frontières



Adapté de [1]

Définitions et principes de base de la thermodynamique

Observation : il est intéressant de faire le ***bilan des énergies*** *qui* ***sont transférées entre les système thermodynamique et le milieu extérieur***, c'est-à-dire de considérer ***tout ce qui traverse la frontière***. Les principaux transferts susceptibles d'être opères sont les suivants:

- transfert-travail : $\boldsymbol{W}$
- transfert-chaleur : $\boldsymbol{Q}$
- transfert de masse : $\boldsymbol{M}$

Quand ***aucun transfert-travail*** n'est opéré, le système est dit ***sans travail***. Dans le cas contraire, il est dit ***avec travail***.

Quand ***aucun transfert-chaleur*** n'est opéré, le système est dit ***adiabate***. Dans le cas contraire, il est dit ***non adiabate***.

Définitions et principes de base de la thermodynamique

Définition – ***État thermodynamique*** d'un système est **l'ensemble des propriétés qui le caractérisent indépendamment de la forme de sa frontière**. Pour les systèmes thermodynamiques *homogènes* est possible de faire la distinction suivante:

- ***système homogène simple*** : constitué d'une seule substance chimique (exemple : oxygène, azote, CO_2, vapeur d'eu etc.)
- ***système homogène complexe*** : composé de plusieurs substances chimiques (exemples : air, gaz de combustion etc.).

Définition – ***Fonctions d'état*** : l'état thermodynamique d'un système homogène simple monophasé en équilibre est décrit par sa composition chimique, sa masse M et un certain nombre des grandeurs appelées fonctions d'état :

- V : volume
- U : énergie interne
- F : énergie libre
- p : pression
- H : enthalpie
- G : enthalpie libre
- T : température
- S : entropie

Définitions et principes de base de la thermodynamique

Observation : certaines des fonctions d'état ci-dessus seront toujours définies comme **quantités relatives par unité de masse M** :

- $v = V/M$: volume *massique*
- $u = U/M$: énergie interne *massique*
- $f = F/M$: énergie libre *massique*
- p : pression
- $h = H/M$: enthalpie *massique*
- $g = G/M$: enthalpie libre *massique*
- T : température
- $s = S/M$: entropie massique

Notation : toutes les fonctions d'état non massique sont représentées par une lettre majuscule (exemple : U en $[J]$), toutes les fonctions d'états massique sont représentées par une lettre minuscule (exemple : u en $[J/kg]$).

Définitions et principes de base de la thermodynamique

Définition – ***Fonctions d'états extensives*** : une fonction d'état est dite **extensive** lorsque **sa valeur pour le système entier est égale à la somme de ses valeurs respectives pour les différentes parties composant le système** (exemples : masse M, volume V, énergie interne U, enthalpie H, énergie libre F, enthalpie libre G, entropie S).

En particulier, pour un système thermodynamique hétérogène nous avons:

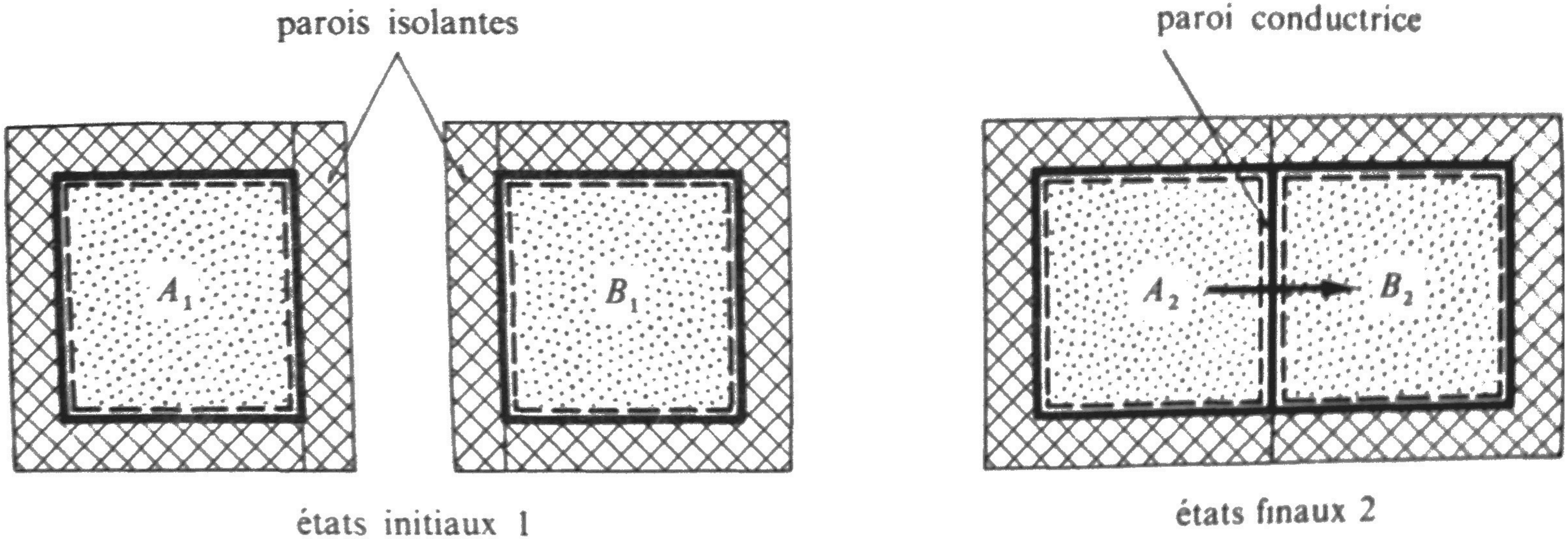
$$M = \sum_{\alpha} M_{\alpha};$$

$$V = \sum_{\alpha} V_{\alpha};$$

$$U = \sum_{\alpha} U_{\alpha};$$

$$\ldots$$

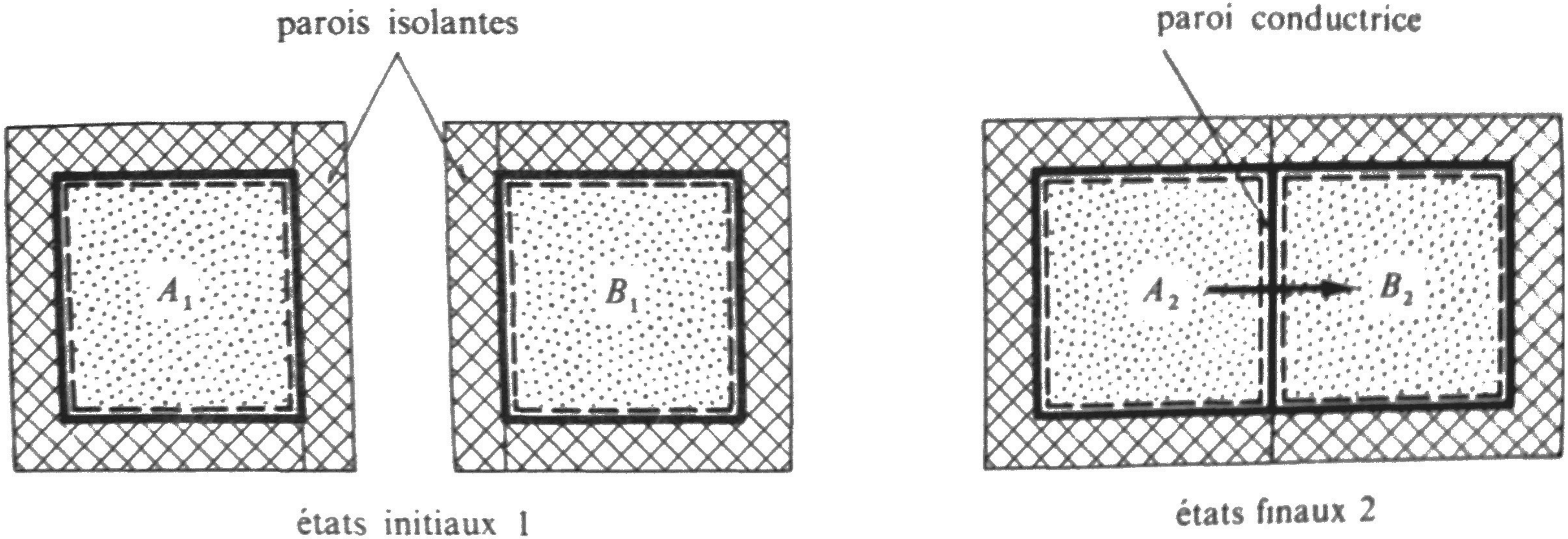
Principe zéro



Considérons les deux systèmes A et B représentés par la figure. Ils sont caractérisés par **deux états initiaux déterminés A_1 et B_1**. Mettons-les en contact thermique en nous arrangeant pour qu'ils ne soient plus séparés que par une **paroi conductrice de chaleur**. En général, nous observons que leurs états évoluent et vers des états finaux A_2 et B_2. On dit alors que les deux systèmes thermodynamiques A et B sont en ***équilibre thermique***.

Adapté de [1]

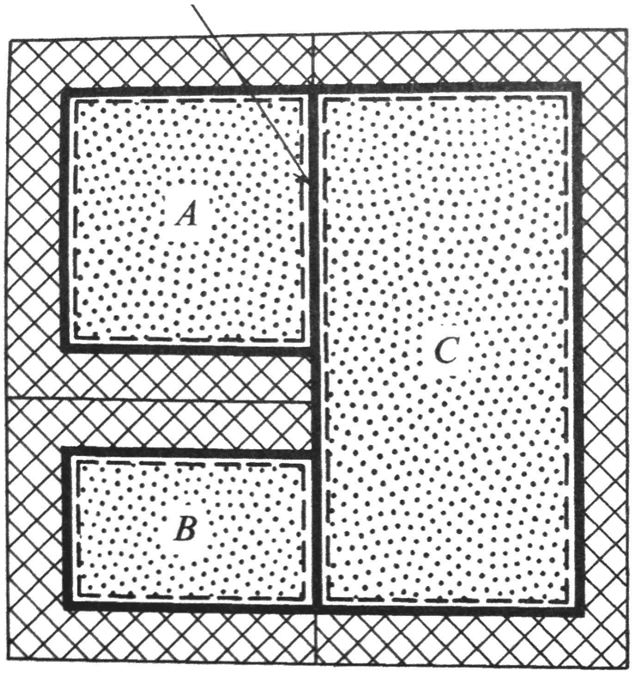
Principe zéro



Observation : il faut remarquer que **les états finaux A et B ne sont pas, en général, identiques**. Par ex amples, le volume massique v et la pression p ne sont pas, en général, les mêmes.

Adapté de [1]

Principe zéro

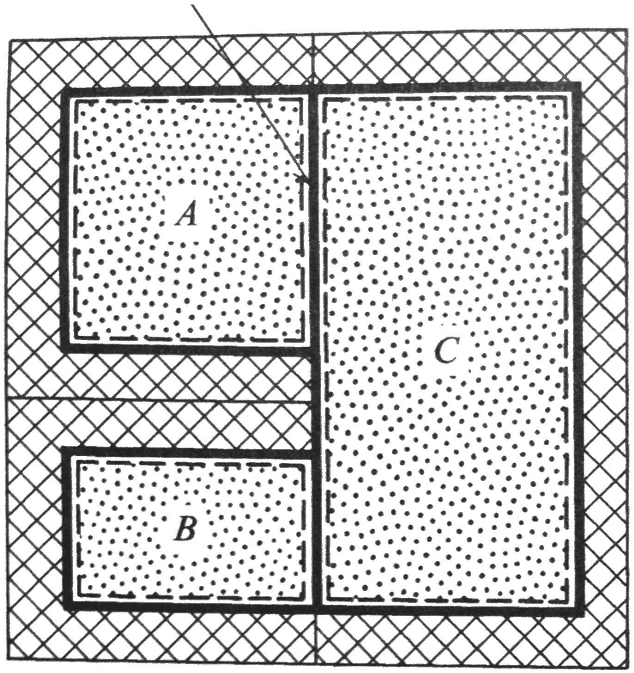


Adapté de [1]

Enonciation du principe zéro **: si deux systèmes thermodynamiques A et B sont en équilibre thermique avec un troisième C, ils sont eux-mêmes en équilibre thermique.**

Observation : le principe zéro est une loi empirique établie seulement par des observations expérimentales.

Principe zéro



Adapté de [1]

Définition – ***Température*** : le principe zéro montre que qu'il **doit exister une grandeur commune aux trois systèmes A, B et C**. Cette grandeur, appelée **température**, représentée par le symbole T, a les caractéristiques suivantes :

- **tous les systèmes en équilibre thermique ont la même température ;**
- **les systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique ont des températures différentes.**

Observation : cette façon d'introduire la température est la **plus rigoureuse du point de vue axiomatique** car elle permet de distinguer nettement la notion de température en elle-même et sa mesure.

Premier principe

Définition – ***Paroi conductrice*** : nous avons vu dans l'énonciation du principe zéro, qu'il **existe des parois permettant de réaliser l'équilibre thermique entre deux systèmes**. De telles parois sont appelées **parois conductrices au point de vue thermique**.

Définition – ***Paroi isolante*** : en choisissant convenablement les matériaux, il est possible de trouver des **parois qui ne conduisent à l'équilibre thermique qu'après un temps très grand**. Il est possible aussi d'imaginer une **paroi qui ne conduise jamais à l'équilibre thermique**. Une telle paroi est appelée **paroi isolante au point de vue thermique**.

Définition – ***Système adiabate*** : un système limité par une frontière coïncidant avec une paroi isolante est dit **système adiabate** et toute transformation de ce système est dite **transformation adiabate**. Dans le cas contraire, on parle de **système non-adiabate** et de **transformation non-adiabate**.

Premier principe

Définition – ***Système mécanique élémentaire*** : Un système M est di système mécanique élémentaire s'il est **immergé dans un champ de force stationnaire ou dans une région vide**, **si ses particules ne contribuent pas appréciablement au champ de force externe** et si **son emplacement est uniquement identifié par sa position r de son point de masse P auquel une force externe f est appliquée** (dépendante de P).

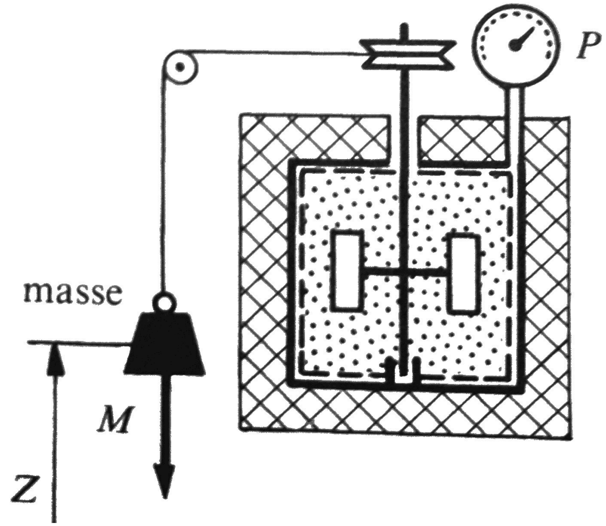
Définition – ***Transformation énergétique de type travail*** : Une transformation d'un système A entre deux états déterminés A_1 et A_2 est dite transformation énergétique de A si le seul effet net dans l'environ de A est le changement d'état d'un système mécanique élémentaire M. La quantité de l'expression suivante est appelée le travail dans une transformation énergétique de A.

$$W(A_1 \to A_2)^e = \int_{r_1}^{r_2} f \bullet dr$$

Où f est la force externe appliquée à M dans le point P. La quantité exprimée par peut être appelé le travail effectué par A dans la transformation énergétique $A_1 \to A_2$.

Premier principe

Observation : la figure suivante représente un dispositif permettant de faire l'expérience généralement connue sous le nom ***d'expérience de Joule***. Ce dispositif comporte un agitateur mû par la descente d'une masse M (les frottements dans les paliers étant négligeables). L'énergie mécanique est transmise au fluide sous forme d'énergie cinétique, puis est transformée en énergie thermique par le mécanisme du frottement visqueux des particules fluides. L'énergie-travail fournie par l'extérieur au system est donnée par la relation



Adapté de [1]

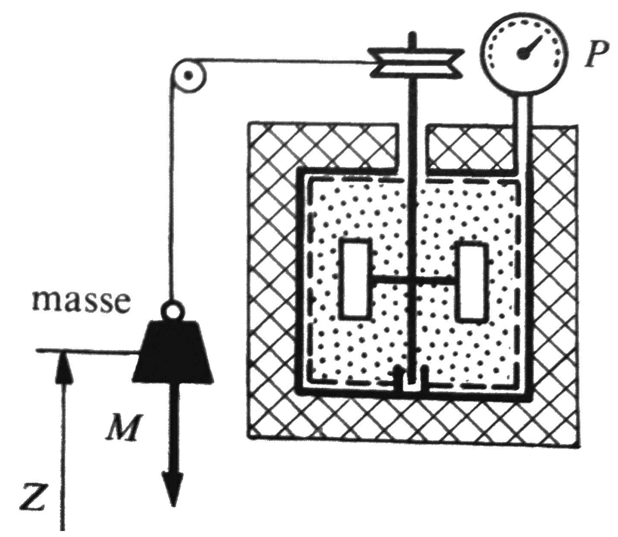
$$W_{\alpha}^{+} = -Mg\left(z_2 - z_1\right)$$

Où z est l'altitude du centre de gravité de la masse M.

Observation importante : le signe **+** indique que **l'énergie-travail W est *reçue par le système de l'extérieur***. Précisons pour la suite que le signe « **–** » **indiquerait que la grandeur est *fournie par le système à l'extérieur*.** Nous avons évidemment la relation : $W^{+} = -W^{-}$

Premier principe

Définition – ***Énergie interne*** : **Il existe une fonction d'état qui caractérise le système thermodynamique et dont la variation est mesurée par l'énergie-travail mise en jeu adiabatiquement entre le système et l'extérieur.** Cette fonction d'état est appelée **énergie interne** du système et est représentée par le symbole U. Nous pouvons donc exprimer que l'accroissement ΔU de l'énergie interne U du système est égal à l'énergie-travail reçue de l'extérieur.



Adapté de [1]

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W^+$$

Premier principe

Définition – ***Énergie interne totale***: On peut généraliser l'expression de l'énergie interne en tenant compte de **l'énergie cinétique et potentielle du système**. Pour cela, nous définissions l'énergie interne totale la relation :

$$U_{cz} = U + M\frac{c^2}{2} + Mgz$$

Où :

- c est la vitesse du centre de gravité de la masse M du système
- z est l'altitude du centre de gravité de la masse M

En forme massique on obtient :

$$u_{cz} = u + \frac{c^2}{2} + gz$$

Pour généralisation on obtient:

$$\Delta U_{cz} = U_{cz2} - U_{cz1} = W^+$$

Premier principe

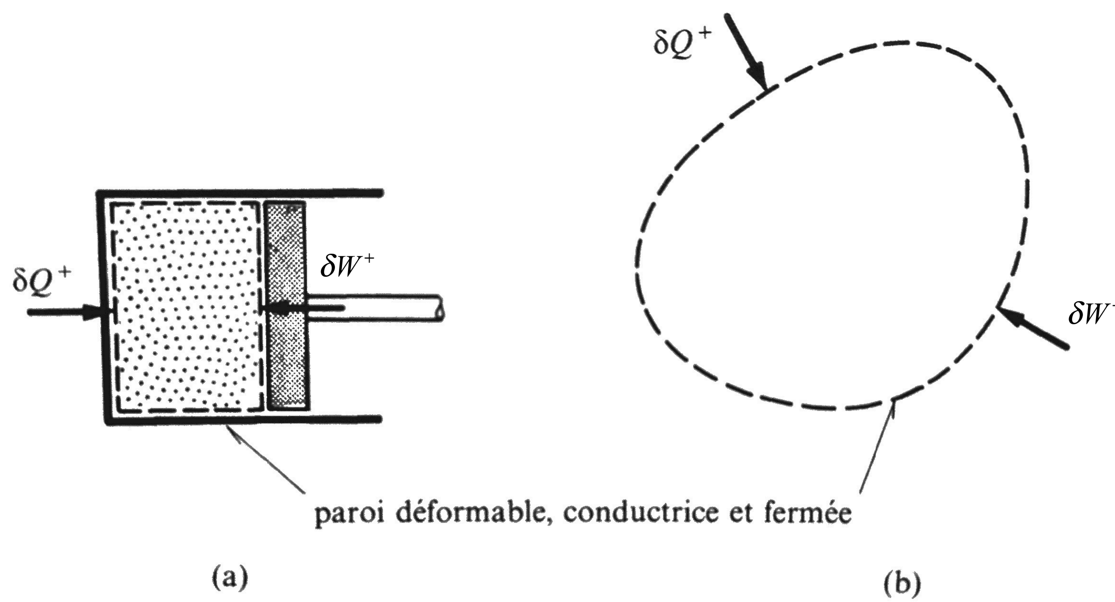
Définition – ***Chaleur*** : considérons le système représenté par la figure (a) ou plus généralement par la figure (b). **Ce système n'étant pas adiabate mais seulement fermé**, il se peut que la relation

$$\Delta U_{cz} = U_{cz2} - U_{cz1} = W^{+}$$

ne soit pas vérifié (i.e., $\Delta U_{cz} \neq W^{+}$) . La grandeur qui correspond à ce transfert d'énergie est appelée ***énergie-chaleur***. Sa mesure est donnée par la différence entre la variation d'énergie interne totale et l'énergie-travail mise en jeu, c'est-à-dire par la relation :

$$Q^{+} = \Delta U_{cz} - W^{+}$$

Observation : le signe **+** indique que les grandeurs W et Q sont reçues par le système de l'extérieur.



Adapté de [1]

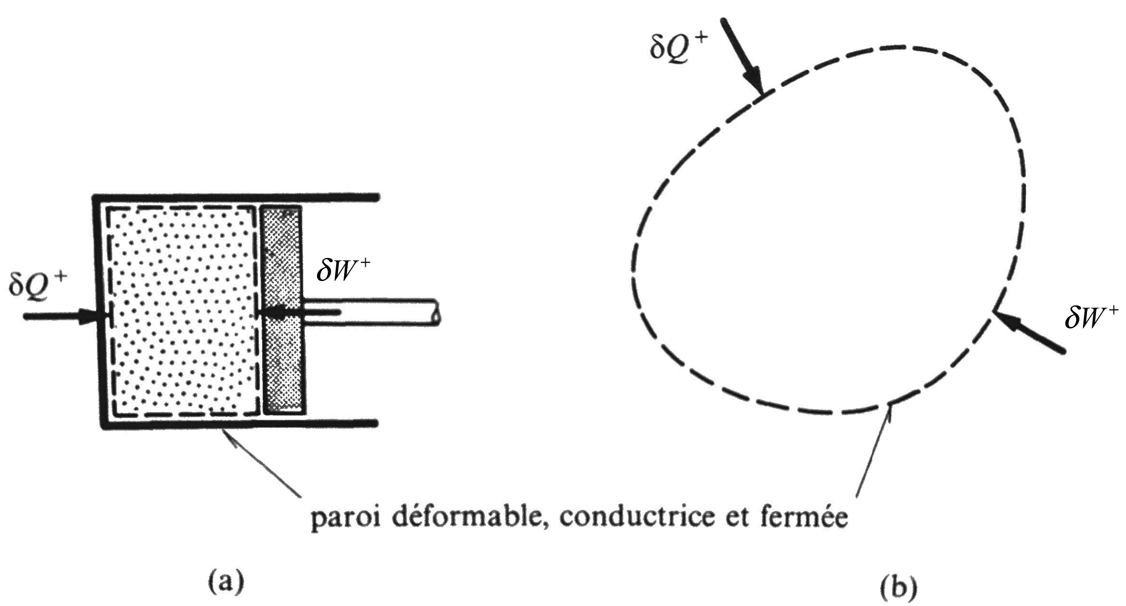
Premier principe

La relation précédente peut être mise sous la forme :

$$\Delta U_{cz} = W^{+} + Q^{+}$$

ou sous forme différentielle :

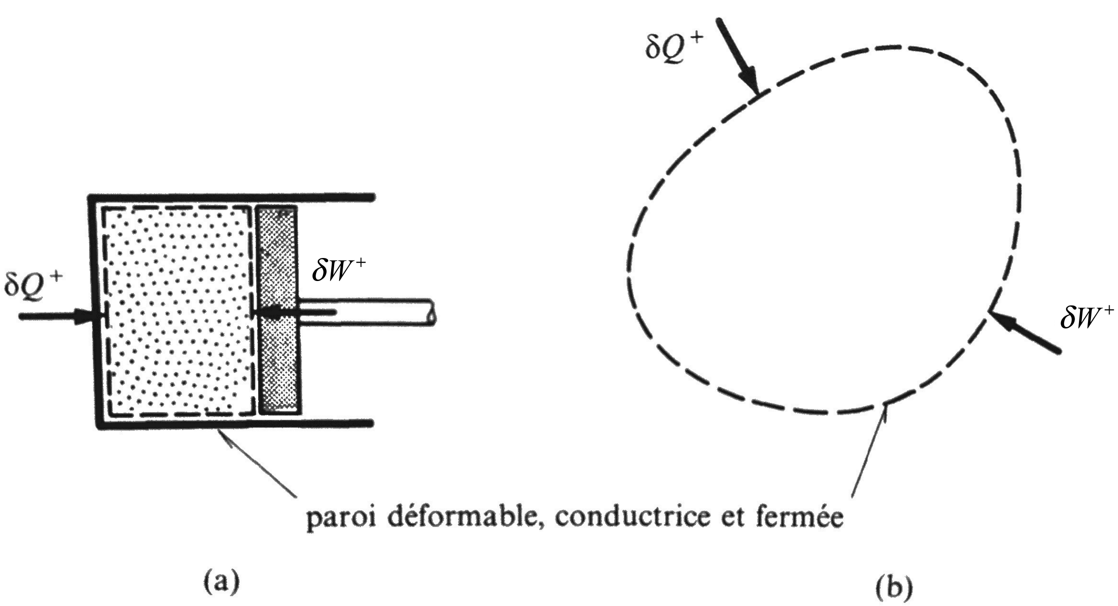
$$dU_{cz} = \delta W^{+} + \delta Q^{+}$$



Adapté de [1]

Premier principe

Enonciation du premier principe pour un système fermé **: L'accroissement d'énergie interne totale d'un système thermodynamique fermé est égal à la somme de l'énergie-travail et de l'énergie-chaleur reçues par le système de l'extérieur.**



Adapté de [1]

Premier principe

Observation : cela montre que, au sens du premier principe, **le travail et la chaleur sont deux énergies équivalentes sur l'accroissement de l'énergie interne totale d'un system fermé**. Donc, il apparaît **possible de transformer aussi bien l'énergie mécanique en énergie thermique que l'énergie thermique en énergie mécanique**. Effectivement, on opère ces transformations en pratique dans des **machines dites machines thermiques faisant partie d'installations plus ou moins complexes**. Ces installations constituent une application technique importante de la thermodynamique.

Premier principe

Définition – ***Enthalpie*** : On introduit l'enthalpie par l'étude des **systèmes ouverts** en essayant de lui donner une **signification physique**. L'enthalpie est une **fonction d'état dérivée** par la combinaison des fonctions d'état U, V et P :

$$H = U + pV$$

Donc, l'introduction de l'enthalpie peut être considérée comme un **changement de variable**. L'unité de mesure de l'enthalpie est le $[J]$ (elle est **homogène à l'énergie**).

Définition – ***Enthalpie totale*** : Par **analogie avec l'énergie interne totale**, nous définissons l'enthalpie totale :

$$H_{cz} = H + M\frac{c^2}{2} + Mgz$$

En forme massique:

$$h_{cz} = h + \frac{c^2}{2} + gz$$

Premier principe

Nous avons donc :

$$H = U + pV$$

$$h = u + pv$$

$$H_{cz} = U_{cz} + pV$$

$$h_{cz} = u_{cz} + pv$$

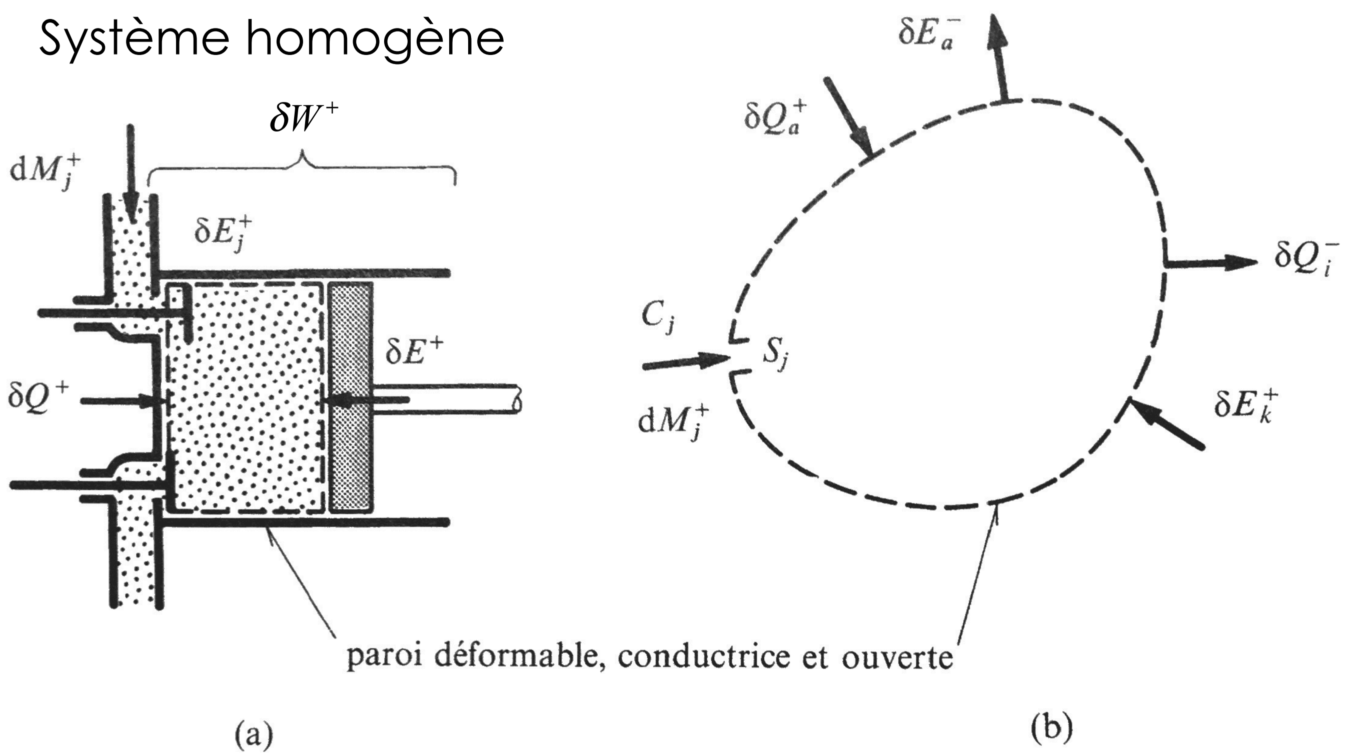
Observation : l'enthalpie et l'enthalpie totale sont fonctions extensives.

Premier principe

Enonciation du premier principe pour un système ouvert **: le taux de variation dans le temps de l'énergie totale interne d'un système ouvert quelconque est égal à la somme des puissances-travail techniques et des puissances-chaleur reçues par le système ainsi que des débits-enthalpie totale introduits dans le système.**

Système quelconque

Système homogène



Premier principe

Hypothèses 1

les portions de frontière correspondant aux sections fluides sont immobiles
l'effet des forces de viscosité au droit des sections fluides est négligeable.

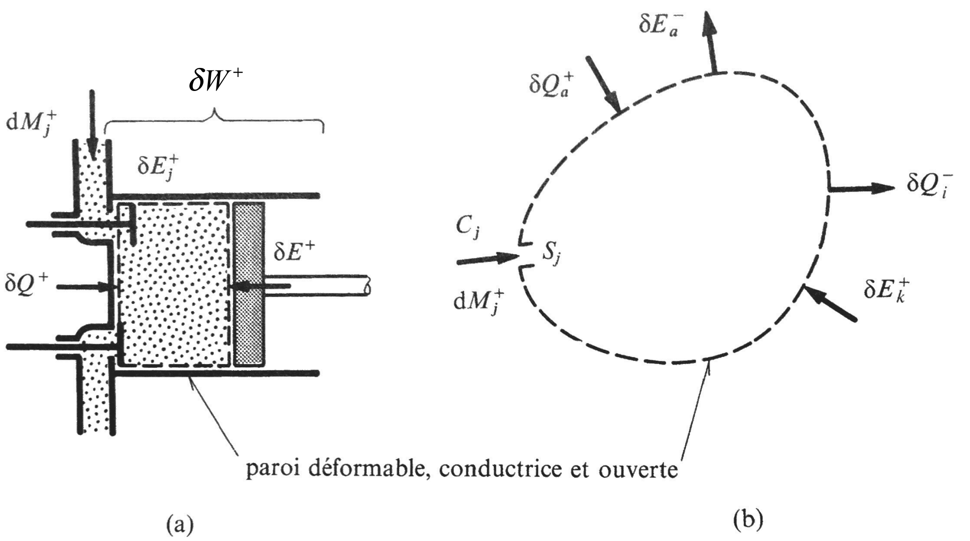
Soit une masse élémentaire d'un fluide j quelconque entrant dans le système. L'opération de **transfert de masse entre le milieu extérieur et le système** s'accompagne des deux opérations suivantes :

- **transfert d'énergie interne totale**
- **transfert-travail**

Le transfert d'énergie interne totale, dû au fait que la masse dM_j^+ contient une certaine énergie interne totale, met en jeu l'énergie :

$$dU_{cz,j} = u_{cz,j} dM_j^+$$

où le signe + indique que la masse est ***reçue par le système de l'extérieur*** (c'est-à-dire qu'elle entre dans le système en traversant sa frontière).



Premier principe

Le transfert-travail, dû au fait que la force pressante F_j travaille dans la section S_j de la frontière au travers de laquelle **s'effectue le transfert de masse**, met en jeu, compte tenu des hypothèses, l'énergie :

$$\delta E_j^+ = F_j c_j dt = p_j S_j c_j dt = p_j dV_j$$

dans laquelle nous avons :

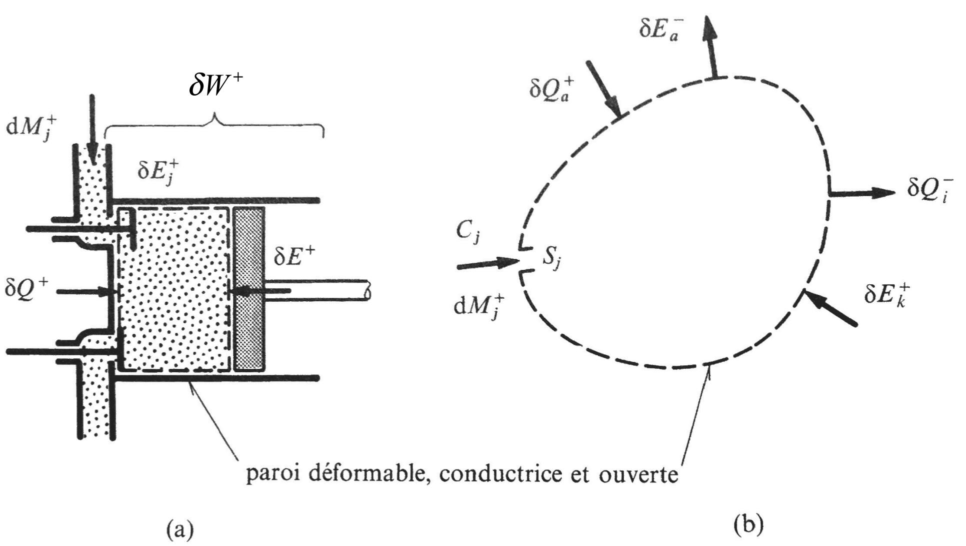
- c_j : vitesse moyenne du fluide dans la section S_j
- p_j : pression du fluide dans la section S_j
- dV_j : élément de volume traversant la section S_j

D'autre part, la section S_j et la vitesse c_j sont liée par la relation :

$$\dot{M}_j^+ = \frac{dM_j^+}{dt} = \frac{\dot{V}_j^+}{v_j} = \frac{c_j S_j}{v_j}$$

dans laquelle nous avons :

- $\dot{M}_j^+$: débit-masse du fluide reçu par le système au travers de la S_j
- v_j : volume massique du fluide dans la S_j



Premier principe

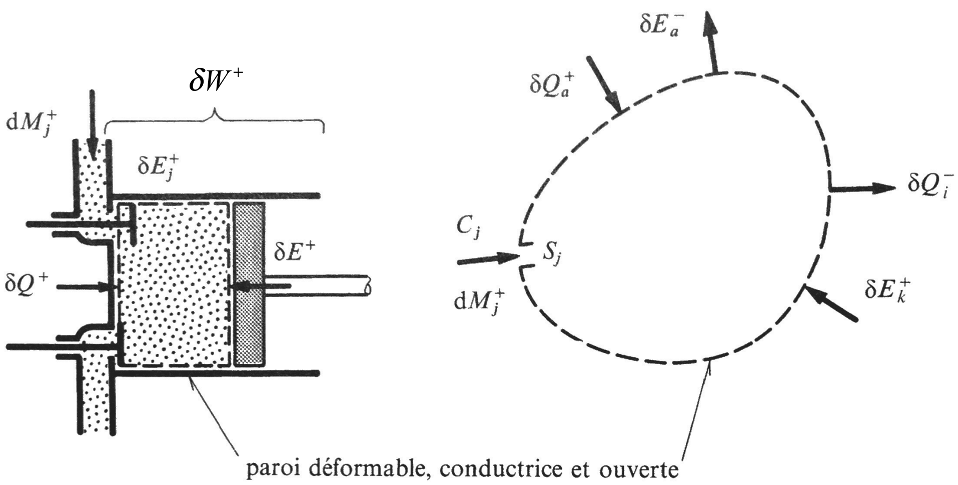
Le transfert-travail au niveau de la section de passage S_j met donc en jeu *l'énergie-travail de transvasement* :

$$\delta E_j^+ = v_j p_j dM_j^+$$

Chaque fois qu'il y a transfert de masse, nous ferons une distinction entre :

- ***l'énergie travail W^+***, qui est l'énergie-travail globale reçue par le système y compris au niveau des sections fluides
- ***l'énergie-travail technique E^+*** qui est l'énergie-travail reçue seulement au niveau des parties mobiles du système (piston de moteur, aubes de turbomachine, etc.).

C'est essentiellement l'énergie-travail technique E^+ qui intéresse l'ingénieur. L'adjectif « technique » sera souvent omis par soucis de simplification.



(a) (b)

Premier principe

Donc, le **bilan de énergie-travail du système ouvert** s'exprime par la relation

$$\delta W^+ = \delta E^+ + \delta E_j^+$$

En complétant la relation $dU_{cz} = \delta W^+ + \delta Q^+$, à laquelle il faut ajouter l' énergie $dU_{cz,j}$ apporté par le fluide reçu par le système au travers de la S_j $dU_{cz,j} = u_{cz,j} dM_j^+$, et des relations :

$$\delta E_j^+ = v_j p_j dM_j^+$$

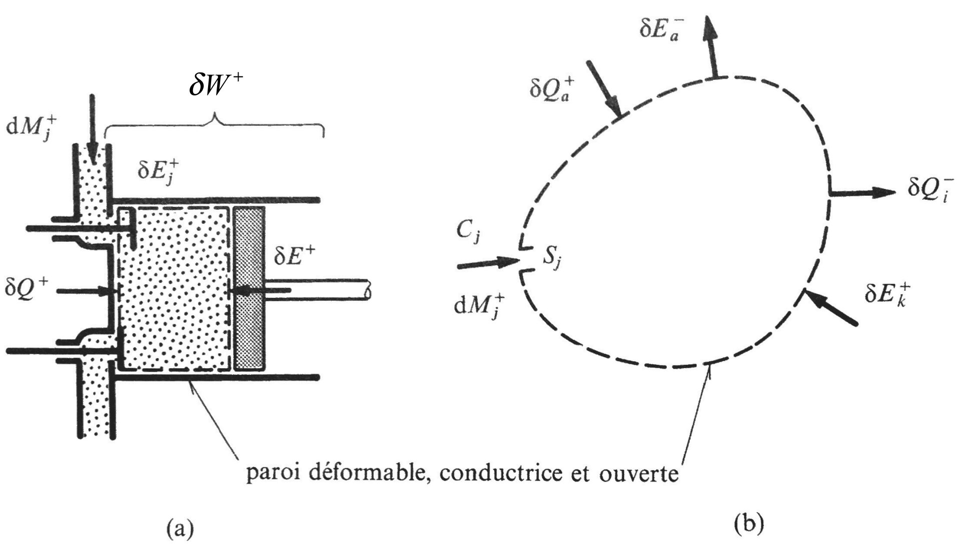
$$\delta W^+ = \delta E^+ + \delta E_j^+$$

on obtient

$$dU_{cz} = \delta W^+ + \delta Q^+ + dU_{cz,j} =$$

$$= \delta E^+ + \delta E_j^+ + \delta Q^+ + dU_{cz,j} =$$

$$= \delta E^+ + \delta Q^+ + \left(u_{cz,j} + v_j p_j\right) dM_j^+$$



Premier principe

En vertu de la définition de l'enthalpie on obtient

$$dU_{cz} = \delta E^{+} + \delta Q^{+} + h_{cz,j} dM_{j}^{+}$$

Observation : il faut remarquer que **l'énergie interne totale** U_{cz} (premier membre) **concerne le système défini par la frontière**, tandis que **l'enthalpie totale** $\boldsymbol{h_{cz,j}}$ qui figure au second membre **est relative au fluide** $\boldsymbol{j}$ **qui traverse la frontière du système**. Dans le cas général illustré par la figure précédente, différents **transferts d'énergie-travail technique** δE et **d'énergie-chaleur** δQ, voire de **masses** dM_j, sont effectués **à travers de la frontière du système**. En plus, il est utile de **distinguer les transferts** δE_a et δQ_a **entre le système et l'atmosphère des transferts** δE_k et δQ_i entre le système et autres systèmes externes.

Cette distinction est nécessaire parce quoi **l'énergie-travail** $\boldsymbol{\delta E^{+}}$ **est ne correspond pas directement au transfert-travail effectif entre le système et l'utilisateur** (exemple : du système piston-bielle d'un moteur). Compte tenu de cette distinction, la relation précédente devient:

$$dU_{cz} = \sum_{k} \delta E_{k}^{+} + \delta E_{a}^{+} + \sum_{i} \delta Q_{i}^{+} + \delta Q_{a}^{+} + \sum_{j} h_{cz,j} dM_{j}^{+}$$

Premier principe

En dérivant tous les termes de l'équation précédente par la variable temps t, nous obtenons le ***premier principe de la thermodynamique en forme de puissance***

$$\frac{dU_{cz}}{dt} = \sum_k \dot{E}_k^+ + \dot{E}_a^+ + \sum_i \dot{Q}_i^+ + \dot{Q}_a^+ + \sum_j h_{cz,j} \dot{M}_j^+$$

où

$\dfrac{dU_{cz}}{dt}$: taux de variation dans le temps de l'énergie interne totale

$\dot{E}_k^+ = \delta E_k^+ / dt$: puissance-travail reçue par le système, d'un système *k*, autre de l'atmosph.

$\dot{E}_a^+ = \delta E_a^+ / dt$: puissance-travail reçue par le système de l'atmosphère

$\dot{Q}_i^+ = \delta Q_i^+ / dt$: puissance-chaleur reçue par le système d'un système *i*, autre de l'atmosph.

$\dot{Q}_a^+ = \delta Q_a^+ / dt$: puissance-chaleur reçue par le système de l'atmosph.

$\dot{M}_j^+ = \delta M_j^+ / dt$: débit-masse reçu par le système d'un système externe *j*.

Premier principe

En intégrant tous les termes de la forme originale du bilan

$$dU_{cz} = \sum_k \delta E_k^+ + \delta E_a^+ + \sum_i \delta Q_i^+ + \delta Q_a^+ + \sum_j h_{cz,j} dM_j^+$$

dans un intervalle de temps Δt, nous obtenons le ***premier principe de la thermodynamique exprimé en énergie sous la forme générale***

$$\Delta U_{cz} = \sum_k E_k^+ + E_a^+ + \sum_i Q_i^+ + Q_a^+ + \sum_j \int_{\Delta t} h_{cz,j}\, dM_j^+$$

Si le système est **ouvert et en régime permanent avec une frontière indéformable**, car alors $dU_{cz}/dt = 0$, l'équation précédente devient

$$\sum_k \dot{E}_k^+ + \dot{E}_a^+ + \sum_i \dot{Q}_i^+ + \dot{Q}_a^+ + \sum_j h_{cz,j} \dot{M}_j^+ = 0$$

Grandeur de parcours

Le symbole $\boldsymbol{d}$ indique qu'il s'agit d'une **différentielle totale**. Ce symbole concerne les grandeur appelées **fonctions d'état**. On sait que la principale propriété d'une différentielle totale est que son **intégrale est indépendante de la succession des valeurs intermédiaires et dépende seulement des bornes d'intégration**. Donc

$$\int_1^2 du = u_2 - u_1 = {}_1^2\Delta u$$

où ${}_1^2\Delta u$ est l'accroissement de la grandeur u entre les états 1 et 2 du système.

Le symbole $\boldsymbol{\delta}$ indique **qu'il s'agit non pas d'une différentielle totale**, mais d'une **forme différentielle**. Ce symbole concerne les grandeurs appelées **grandeurs de parcours**. Contrairement à ce qui précède, la principale propriété d'une forme différentielle est que son **intégrale est dépend de la succession des valeurs intermédiaires**. Donc

$$\int_1^2 \delta w^+ = {}_1^2 w^+ \qquad \int_1^2 \delta q^+ = {}_1^2 q^+$$

Grandeur de parcours

Il faut remarquer que l'énergie-travail ${}_{1}^{2}w^{+}$ et l'énergie chaleur ${}_{1}^{2}q^{+}$ **ne sont pas des grandeurs caractérisant l'état du système.** Ce sont des **grandeurs de parcours et non des fonctions d'état.** Par conséquent, des notations telles que ${}_{1}^{2}w^{+} = w_{2}^{+} - w_{1}^{+}$ et ${}_{1}^{2}q^{+} = q_{2}^{+} - q_{1}^{+}$ seraient **absolument dépourvues de sens.**

Les conséquences immédiates des propriétés rappelées ci-dessus sont les suivantes :

- **L'intégrale curviligne de la différentielle d'une fonction d'état le long d'un contour fermé est nulle** :

$$\oint du = 0$$

- **L'intégrale curviligne de la différentielle d'une grandeur de parcours le long d'un contour fermé est en général non nulle**

$$\oint \delta w^{+} = w^{+} \neq 0$$

$$\oint \delta q^{+} = q^{+} \neq 0$$

Grandeur de parcours

Observation : les grandeurs de parcours sont très importantes en thermodynamique appliquée, **étant donné que l'on a souvent affaire à des cycles**. Elles permettent de **concevoir dès maintenant la possibilité de mettre en jeu du travail et de la chaleur entre un système et l'extérieur**.

La notion de **grandeur de parcours est inséparable da celle de transformation**. En conséquence, on ne peut parler de travail et de chaleur que si le système considéré subit une transformation thermodynamique.

Deuxième principe

Principe d'état : La valeur de n'importe quelle grandeur π d'un système A dans un état d'équilibre stable est uniquement déterminé par la valeur de l'énergie interne U, la composition non-réactive n, et le volume V. En symboles

$$\Pi = \Pi(U, n, V)$$

Définition - ***Le réservoir*** : un réservoir d'un système R satisfait les conditions suivantes :

- Il est fermé et compris dans une région d'espace fixe R
- Il passe seulement par des **états d'équilibre stable**

Un réservoir est un **concept limite approximé indéfiniment, mais jamais réalisable**. Un système avec une **masse énorme passant par des états d'équilibre stables avec n et V fixés, approxime très bien le comportement un réservoir.**

Deuxième principe

Théorème 1.1 *(l'impossibilité d'une machine de mouvement perpétuel de deuxième ordre) :* le travail dans une transformation énergétique d'un système quelconque, à partir d'un état d'équilibre stable A_s et avec un volume final égal au volume initial, est **non-positif**.

Corollaire du théorème 1.1 *:* Le travail dans une transformation énergétique d'un réservoir R est **non-positif.**

Notation Classique *:* $Q^{-} = -\Delta U_R$ Ci-après, on considère une transformation énergétique d'un système composé $A + R$, R étant un réservoir. **La diminution d'énergie interne** du réservoir R dans une transformation énergétique de $A + R$ est indiquée par Q^{-}. Elle est nommée **quantité de chaleur soustraite de R durant la transformation**.

Deuxième principe

Hypothèse 2 : Pour toute paire d'états $\{A_1, A_2\}$ d'un système fermé quelconque A, **il existe une transformation réversible $A_1 \to A_2$ d'un système A + R, R étant un réservoir.**

Ci-après, supposons que l'hypothèse 2 est vérifiée.

Observation : Le deuxième théorème fondamental présenté à la suite est **la base de la grandeur température d'un réservoir et de l'entropie**.

Deuxième principe

Théorème 1.2 : Soient deux états $\{A_1, A_2\}$ d'un système fermé quelconque A et un réservoir R. La quantité de chaleur soustraite de R lors de la transformation énergétique $A_1 \rightarrow A_2$ de $A + R$ **est seulement maximale dans toutes les transformations réversibles** (indépendamment des caractéristiques de la transformation).

Théorème 1.3 : Définissons deux réservoirs R_i et R_j. Le rapport entre les quantités de chaleur Q_i^- et Q_j^- soustraites de ces réservoirs dans une transformation énergétique réversible de A+R_i et A+R_j pour les mêmes paire d'états $\{A_1, A_2\}$ est **positive et dépend seulement** de R_i et R_j. **Le rapport ne dépend pas de la paire d'états $\{A_1, A_2\}$ ou des caractéristiques de transformation**.

Deuxième principe

Définition – ***Température d'un réservoir*** : A tout réservoir R_i peut être **associé un nombre réel positif** T_{Ri} **dit température du réservoir**. Soit R_0 un réservoir de référence, auquel on associe arbitrairement un nombre réel positif T_{R0}, dit température de R_0, et soient A_1 et A_2 deux états arbitraires choisi d'un système fermé A. La température T_{Ri} est définie par la relation :

$$T_{Ri} / T_{R0} = Q_i^- / Q_0^-$$

où Q_i^- et Q_0^- sont les quantités de chaleur soustraites de R_i et R_0 dans **une transformation énergétique réversible** de $A+R_i$ et $A+R_0$ de A_1 et A_2.

Deuxième principe

Corollaire du théorème 1.3 : Fixons une paire d'états, le rapport Q / T_R lors d'une transformation réversible dépend seulement des états A_1 et A_2.

Définition de l'entropie pour un système fermé : soit un système fermé A, et soit σ' l'ensemble d'états pour lesquelles l'hypothèse 2 est valide. Ci-après, un état de A veut dire qu'il appartient à σ'. Soit A_0 un état de référence auquel on associe un nombre réel arbitraire $S(A_0)$. L'application qui associe un nombre réel $S(A_\mathrm{i})$ à tous les états A_i est définie par :

$$S(A_i) - S(A_0) = (Q / T_R)_{A_0 \to A_{i,rev'}}$$

La grandeur résultante est **extensive**. **La différence d'entropie entre deux états peut être mesurée directement en obtenant toutes les valeurs congruentes par le tableau d'entropie construite à partir d'un état de référence A_0**. Pour ce fait, la différence d'entropie $S(A_2)$-$S(A_1)$ peut être évaluée en additionnant **une infinité de variations d'entropie infinitésimales**, mesurées directement entre une paire d'états adjacents (l'intégrale se réfère à une succession de transformation énergétique réversible infinitésimale :

$$S(A_2) - S(A_1) = (\int_1^2 \delta Q / T_R)_{rev'}$$

Deuxième principe

Relation fondamentale : Pour l'ensemble d'états en équilibre stable d'un système simple quelconque, fermé ou ouvert, **la grandeur extensive entropie est une fonction à une seule valeur de l'énergie interne U**, de la composition n et du volume V occupée par le système.

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

On peut démontrer que, en fixant n et V, la relation précédente génère une fonction $S(U)_{n,V}$ définie pour tout U plus grand ou égal à la valeur minimale $U_0(n, V)$ et strictement croissante. De ce fait, la relation fondamentale peut être expliquée en termes de U

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

Deuxième principe

Hypothèse 3 : Les fonctions $S(U)_{n,V}$ et $U(S)_{n,V}$ sont continues et dérivables.
Température : la grandeur température d'un système à l'état d'équilibre stable est définie par

$$T = (\partial U / \partial S)_{n,V}$$

Enonciation du deuxième principe : la variation de l'entropie d'un système thermodynamique quelconque, due aux opérations internes, ne peut être que positive ou nulle (création d'entropie)

Équation de Gibbs

Revenons à un système thermodynamique homogène fermé constitué par un fluide (liquide ou gaz). La relation $U = U(S,n,V)$ a comme conséquence que **l'énergie interne est fonction des deux fonctions d'états et de la composition n**. Donc, si la composition n reste constante on peut obtenir **l'équation de Gibbs :**

$$U = U(S,V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS$$

Maintenant, pendant une transformation à $S = \text{constante}$ **la variation d'énergie interne U est seulement fonction de la variation de volume**

$$U = U\left(S,V\right)\Big|_{S=cste} = U\left(V\right)$$

Donc, on obtient que pendant cette transformation on a que:

$$dU = -pdV$$

Équation de Gibbs

Maintenant, si on introduit les $T = (\partial U / \partial S)_{n,V}$ et $dU = -pdV$ dans la

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS$$

on obtient **l'équation de Gibbs**

$$dU = -pdV + TdS$$

Compte tenu que la différentielle de l'enthalpie est

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Donc, si on utilise l'équation de Gibbs dans la relation précédente on obtient :

$$dH = TdS + Vdp$$

Références

[1] Thermodynamique et Energétique 1, de l'énergie à l'exergie, L. Borel et D. Favrat, Presses Polytechniques Romandes, 2005, ISBN – 2880745454

[2] Thermodynamique et énergétique 2 , Problèmes résolus et exercices, L. Borel, D. Favrat, D. Lan Nguyen, M. Batato, Presses Polytechniques Romandes, 2005, ISBN – 2880747066