

Dans ce chapitre, on introduit une formulation nouvelle des deux premiers principes de la thermodynamique, dans laquelle on envisage les transformations étudiées en première année comme des suites de transformations infinitésimales. Plutôt que de réaliser des bilans de grandeurs entre un état final et initial, on pourra décrire un système tout au long d'une transformation, et ainsi décrire l'évolution des grandeurs.

Les objectifs de ce chapitre sont multiples :

- Rappeler les notions vues en première année, qui doivent être connues sans défaut : la thermodynamique est un édifice dont les bases ne peuvent être fragiles. Il n'est pas rare que la thermodynamique de première année soit largement utilisée dans les épreuves de concours ;
- Préparer les chapitres suivants, dans lesquels on aborde la thermodynamique des réactions chimiques, les machines thermiques réelles, la thermodynamique industrielle, etc.

TABLE DES MATIÈRES

I - DESCRIPTION D'UN SYSTÈME THERMODYNAMIQUE À L'ÉQUILIBRE	- 1 -
I.1 - Rappels : différents types de systèmes	- 1 -
I.2 - Échelles de description du système	- 2 -
I.3 - Description de l'équilibre d'un système	- 4 -
II - DESCRIPTION DES TRANSFORMATION D'UN SYSTÈME THERMODYNAMIQUE	- 4 -
II.1 - Rappels : différents types de transformations	- 5 -
II.2 - Rappel : premier principe	- 6 -
II.3 - Rappel : deuxième principe	- 7 -
III - TRANSFORMATIONS INFINITÉSIMALES	- 7 -
III.1 - Notion de transformation infinitésimale	- 8 -
III.2 - Variation infinitésimale d'une grandeur	- 8 -
III.3 - Premier et deuxième principe de la thermodynamique	- 10 -
III.4 - Identités usuelles	- 11 -
III.5 - Formulations temporelle et massiques des deux principes	- 11 -

I - DESCRIPTION D'UN SYSTÈME THERMODYNAMIQUE À L'ÉQUILIBRE

Dans cette section, on rappelle quelques concepts fondamentaux de thermodynamique, relatifs à la définition des systèmes thermodynamiques, et à la manière dont ils sont décrits par certaines variables macroscopiques. Si les concepts rappelés ici vous causent la moindre contrariété, il est nécessaire de vous référer à vos cours/TDs de première année.

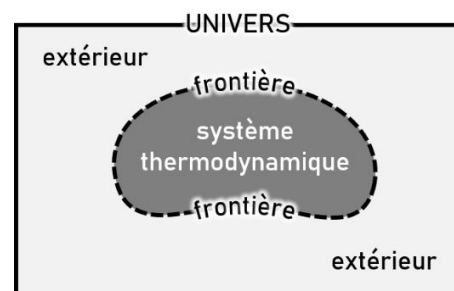
I.1 - Rappels : différents types de systèmes

Système, frontières du système, extérieur

Un **système thermodynamique** est une portion de matière et/ou de rayonnement délimité du milieu extérieur par une frontière.

La **frontière du système** peut être :

- Matérielle (murs, parois, piston mobile, etc.)
- Virtuelle (délimitation imaginaire)



La frontière représentée ci-dessus est particulièrement simple, mais peut parfois être :

- **Non-connexe** (par exemple, le système constitué de l'ensemble des bulles de CO_2 présentes dans une coupe de champagne) ;
- **Indépendant du mouvement de la matière** (par exemple, le système constitué de la partie de l'atmosphère terrestre comprise entre l'altitude z et $z + h$) ;
- **De volume et de forme variable dans le temps** (par exemple, le système constitué d'un gaz comprimé par un piston mobile dans une enceinte).

Types de systèmes, types de paroi

Type de système	Laisse passer la matière (atomes, molécules, ...)	Laisse passer l'énergie (chaleur, rayonnement, ...)
Ouvert		
Fermé		
Isolé		

La frontière est qualifiée de :

- **Calorifugée**, si elle ne laisse pas passer la chaleur ; **diatherme** sinon. Calorifugé implique $Q = 0$.
- **Imperméable** si elle ne laisse pas passer la matière ; **perméable** sinon.

Une transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur est **adiabatique** ($Q = 0$).

Remarque : si le système est isolé, il n'existe aucune forme de communication entre le système et l'extérieur. On peut donc oublier ce dernier dans l'étude thermodynamique ; tout se passe comme s'il n'existait pas.

I.1.A - Notes sur la caractérisation du système

En réalité, il n'existe aucune paroi parfaitement imperméable à la matière et à l'énergie. Par exemple, à température et pression ambiante, même une paroi métallique d'un millimètre d'épaisseur laisse passer 10^3 à 10^6 petites molécules de gaz par seconde et par cm^2 (c'est un ordre de grandeur très approximatif ; cette grandeur varie beaucoup en fonction de la température, de la nature du gaz et de la paroi). De même, il est très difficile d'isoler thermiquement un système (même les meilleurs thermos gardent leur contenu relativement chaud ou froid pendant au mieux 24 h).

Est-il pour autant impossible qu'un système soit fermé ou isolé ? Non ! Tout dépend de la vitesse à laquelle se réalisent les différents transferts avec l'extérieur :

- **Exemple 1** : on étudie l'échauffement de l'air dans le pneu d'une voiture qui accélère 0 à $130 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$. Au sens strict, la chambre à air est perméable aux transferts thermiques et à l'air (car tous les pneus se dégonflent lentement). Cela dit, l'ordre de grandeur du temps de variation de température dans le pneu est de l'ordre de la dizaine de secondes ($\sim 10^1 \text{ s}$), alors que l'ordre de grandeur du temps de variation de la pression dans le pneu (à cause des transferts de matière au travers du pneu) est de l'ordre de la semaine ($\sim 10^6 \text{ s}$). Dans ce cas, on pourra considérer que lors de l'accélération, la paroi de la chambre à air est approximativement imperméable à la matière, donc que le système est **fermé**.
- **Exemple 2** : on étudie la variation de pression due à l'explosion d'un gaz inflammable dans une enceinte en béton. Au sens strict, l'enceinte est diatherme, c'est-à-dire qu'elle permet des transferts thermiques. Cela dit, l'ordre de grandeur du temps de variation de pression dans l'enceinte (causée par l'explosion) est de l'ordre de la microseconde ($\sim 10^{-3} \text{ s}$), alors que la durée de variation de la température due au transfert thermique est de l'ordre de la minute ($\sim 10^2 \text{ s}$). On pourra donc étudier la variation de pression lors de l'explosion en considérant que la transformation est **adiabatique**.

I.2 - Échelles de description du système

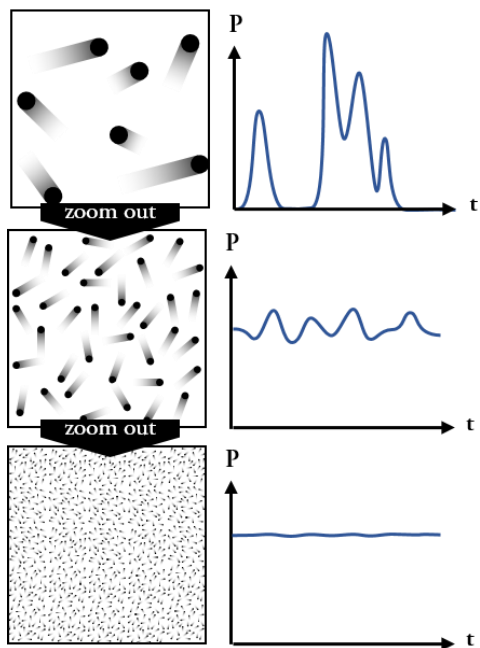
Les systèmes thermodynamiques sont toujours constitués d'un grand nombre d'atomes ou de molécules^a (pour rappel, un petit verre d'eau contient environ 10^{24} molécules). Comme il est illusoire de traiter la dynamique d'autant de particules en utilisant les lois de la mécanique, on décrit l'état du système en utilisant un petit nombre de variables d'état (P , V , T , etc.) Certes la valeur de ces variables ne donne pas une image aussi précise du système que la connaissance de la dynamique de chaque particule, mais cela suffit à caractériser l'état **macroscopiques** du système.

Il est alors possible de s'interroger sur la limite au-delà de laquelle il est pertinent, ou possible, de traiter un système de manière thermodynamique. Peut-on décrire l'évolution thermodynamique d'un système de 10 particules ? 10^6 particules ? 10^{12} particules ?

^a On parlera plus généralement de particules, d'une part car ce terme inclut à la fois les atomes et les molécules, mais aussi car il est possible d'étudier la thermodynamique d'un gaz de photons dans une cavité, ou d'électrons dans un métal (hors-programme).

I.2.A - Échelle macroscopique et microscopique

Afin de comprendre la limite au-delà de laquelle on peut décrire un système en utilisant les grandeurs thermodynamiques, on considère différents cas d'un ensemble de particules dans une enceinte de taille croissante.



Échelle microscopique : taille à laquelle on distingue le comportement individuel des particules. À cette échelle, la matière est discontinue, et les grandeurs thermodynamiques ne sont pas définies (elles fluctuent fortement dans le temps et sont discontinues).

Exemple de la pression P sur une paroi : quand une particule frappe la paroi, la pression est non-nulle, mais entre deux chocs, la pression reste nulle.

Plus on agrandit l'échelle, plus on considère de particules : les grandeurs thermodynamiques sont moins fluctuantes (par effet de moyenne).

Exemple de la pression P sur une paroi : ici, le nombre de particules qui frappent la paroi par unité de temps varie, donc la pression fluctue encore.

Échelle macroscopique : taille à laquelle la matière apparaît continue, et les grandeurs thermodynamiques sont bien définies.

Exemple de la pression P sur une paroi : le nombre de particules qui frappent la paroi est tellement grand que la force exercée par unité de surface prend une valeur constante.

Échelle macroscopique, échelle microscopique

Un système est **macroscopique** s'il est suffisamment grand pour que ses grandeurs thermodynamiques (P , T , etc.) soient définies et décrivent correctement son état.

Un système est **microscopique** s'il est suffisamment petit pour que le système soit décrit par le comportement individuel des particules (et qu'au moins certaines grandeurs thermodynamiques soient non-définies).

Attention : la « taille suffisante » pour qu'un système soit qualifié de macroscopique est variable en fonction de la nature même du système. Une phase condensée pourra souvent être considérée macroscopique dès que sa taille est de l'ordre du micromètre (car ce volume contient déjà un nombre considérable de particules). En revanche, il est possible qu'un gaz très dilué ne puisse pas être qualifié de macroscopique alors que sa taille est de l'ordre du millimètre (puisqu'il pourrait ne contenir qu'un faible nombre de particules).

Comment alors donner un sens à une grandeur thermodynamique en un point du système ? Que signifie la pression $P(x, y, z)$? sachant que le point (x, y, z) n'a pas de volume (et donc ne peut pas être qualifié de macroscopique).

I.2.B - Échelle mésoscopique

Pour donner un sens aux grandeurs thermodynamiques définies en un point du système, on définit des sous-systèmes de taille mésoscopique, possédant les propriétés suivantes :

Le sous-système **mésoscopique** est :

- _____
- _____

Il devient alors possible de parler de « *la température (ou pression) de l'air au point M* », ce qui signifie réellement « *la température (ou pression) d'un volume d'air de taille mésoscopique situé autour du point M* ».

Comme l'indique l'étymologie du mot^b, l'échelle mésoscopique peut être considérée comme une échelle intermédiaire entre microscopique et macroscopique. Encore une fois, la taille pertinente de l'échelle mésoscopique dépend de la nature du système, et peut varier considérablement d'un système à l'autre.

^b Le préfixe « méso » vient du grec « μέσος » (mésos) qui signifie « milieu ».

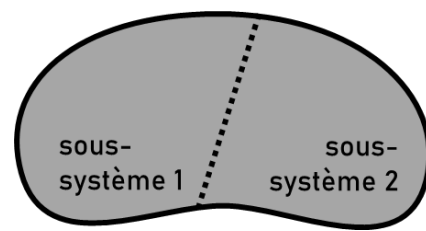
I.3 – Description de l'équilibre d'un système

Toutes les sous-parties d'un système thermodynamiques échangent de l'énergie et de la matière, que le système soit en équilibre ou non (les particules qui composent le gaz ou le liquide sont en mouvement désordonné perpétuel, et passent sans-cesse d'une sous-partie à l'autre). Cela dit, dans un **système à l'équilibre**, le flux d'énergie et de matière d'une sous-partie 1 vers une sous-partie 2 est compensé par le flux d'énergie en sens inverse.

Équilibre thermodynamique

Un système est à l'équilibre thermodynamique si le bilan des échanges d'énergie et de matière entre chacune de ses sous-parties est nul.

Remarque : les flux d'énergie sont souvent notés « phi », lettre grecque qui se note de deux façons : φ ou Φ (ou en majuscule Φ)



Cette condition implique l'**uniformité de la température** au sein de tout le système (puisque un flux d'énergie thermique se crée entre deux sous-parties de températures différentes), mais pas forcément des autres paramètres (comme la pression, qui par exemple est plus élevée au fond d'une piscine qu'à la surface).

I.3.A – Variables d'état et variables de transfert

Bien qu'un système thermodynamique comporte un nombre incommensurable de degrés de libertés, la description de son état thermodynamique passe par la connaissance d'un petit nombre de variables, appelées **variables d'état**.

Définition d'une « variable d'état »

Une variable d'état est une grandeur physique qui décrit l'état macroscopique d'un système thermodynamique.

Les variables d'état complexes (ou impossibles) à mesurer directement, comme U ou H , sont parfois appelées « fonctions d'état »

Remarque : parler de « la température » ou de « la pression » d'un système suppose que ces grandeurs prennent une valeur unique dans tout le système. On supposera le plus souvent que c'est le cas (même si c'est parfois une approximation grossière).

Définition d'une « variable de transfert »

Une variable de transfert est une grandeur physique qui décrit un échange entre un système thermodynamique et l'extérieur.

Attention : Un examinateur ne pardonnera pas les erreurs de vocabulaire liées à ces deux types de variables. On peut parler de la température ou de la pression d'un système, mais cela n'a pas de sens de parler de « la chaleur d'un système » (on doit forcément dire « la chaleur échangée entre le système et l'extérieur »).

I.3.B – Équations d'état connues, expressions déjà démontrées

Il est nécessaire de connaître les équations d'état déjà abordées en première année :

Équations d'état

Les variables d'état ne sont pas forcément indépendantes ; certaines d'entre elles sont liées par des **équations d'état**, qui sont des relations liant les variables d'état entre elles.

Équation d'état d'un gaz parfait

Équation d'état d'une phase condensée idéale (indilatable, incompressible)

Les variables facilement accessibles à la mesure sont usuellement (P, T, V, n) . Pour certains systèmes, on a établi en première année l'expression d'autres grandeurs plus complexes en fonction de ces variables simples :

Énergie interne d'un gaz parfait :

Enthalpie d'un gaz parfait :

Variation d'énergie interne ou d'enthalpie d'une phase condensée idéale :

Rappel : les grandeurs C_V et C_P sont les capacités thermiques à **volume constant**, et à **pression constante** d'un système thermodynamique. On peut aussi définir les capacités thermiques molaires, et massiques (pour un système de masse m , contenant une quantité de matière n) :

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} \quad C_{P,m} = \frac{C_P}{n} \quad c_V = \frac{C_V}{m} \quad c_P = \frac{C_P}{m} \quad \left(\text{rappel : } n = \frac{m}{M} \right)$$

Dans le cas des phases condensées idéales, on a montré en première année que $C_V \simeq C_P$, donc on note simplement C .

II - DESCRIPTION DES TRANSFORMATION D'UN SYSTÈME THERMODYNAMIQUE

II.1 - Rappels : différents types de transformations

Dans la plupart des transformations thermodynamiques, au moins une partie des variables d'état du système gardent une valeur fixe. Il est toujours très important d'identifier tous les paramètres constants **avant** de débiter l'étude de la transformation, afin de simplifier l'application du premier et du deuxième principe.

Caractéristique des transformation – Paramètres constants du système

On donne un qualificatif particulier aux transformations qui laissent un paramètre du système constant :

Alternativement, il est possible que certains paramètres de **l'extérieur du système** gardent une valeur constante lors de la transformation. Ainsi, quand bien même les variables d'état correspondantes du système peuvent varier lors de la transformation, l'équilibre initial et final entre le système et l'extérieur fixe leur valeur initiale et finale.

Caractéristique des transformation – Paramètres constants de l'extérieur

On donne un qualificatif particulier aux transformations dans lesquelles un paramètre extérieur est inchangé, et impose sa valeur un système à l'état initial et final :

Pour déterminer les caractéristiques d'une transformation, il est nécessaire de connaître les spécificités des frontières du système (calorifugées ou non), ainsi que de la transformation elle-même (rapide ou lente).

Il existe une autre manière de qualifier les transformations thermodynamiques qui ne concerne pas directement la variation des variables d'état, mais qui pourtant joue un rôle capital dans l'étude des transformations et l'application du deuxième principe.

Caractéristiques des transformations - Quasi-staticité et réversibilité

Quasi-statique : la transformation est tellement **lente** qu'à chaque instant, si la cause de la transformation cesse, le système reste dans l'état dans lequel il est à cet instant.

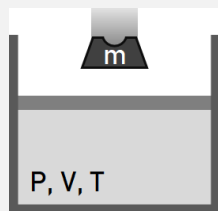
Réversible : quasi-statique, et à chaque instant de la transformation, le système est « aussi proche que possible » d'un état d'équilibre avec l'extérieur. Cela signifie qu'à chaque instant, on doit avoir $P = P_{\text{ext}}$, et $T = T_{\text{ext}}$.

Une transformation réversible peut se réaliser dans le sens inverse (la transformation montrée à l'envers serait crédible).

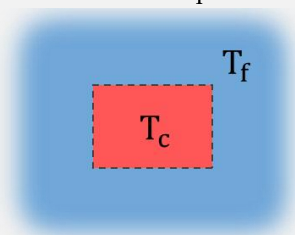
Aucune transformation réelle, n'est quasi-statique, et encore moins réversible. Cela dit, on s'autorisera souvent à parler des grandeurs thermodynamiques du système pendant une transformation, ce qui signifie qu'on suppose tacitement qu'elles sont bien définies (pendant la transformation, pas seulement aux instants initial et final), donc que la transformation est quasi-statique.

Application – Transformations quasi-statiques et réversibles

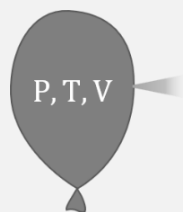
Déterminer si les transformations ci-dessous sont quasi-statiques et/ou réversibles :



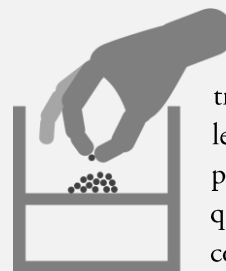
On laisse tomber une masse sur le piston d'une enceinte remplie de gaz.



Un corps chaud est plongé dans un environnement froid. La paroi diatherme transmet la chaleur très lentement.



Le gaz contenu dans un ballon gonflable s'échappe lentement par un petit trou.



On ajoute très lentement de petites masses qui compressent un gaz dans une enceinte calorifugée, sans frottements.

II.2 – Rappel : premier principe**II.2.A – Rappel concernant l'énergie interne**

L'expression du premier principe est fondée sur deux constats fondamentaux :

- Les variations d'énergie interne d'un système sont issues de transferts avec l'extérieur (car l'énergie se conserve) ;
- Les transferts d'énergie peuvent se faire de deux manières distinctes : sous forme de chaleur Q , ou de travail W .

L'énergie totale d'un système thermodynamique se sépare en plusieurs contributions :

L'énergie interne U dont on fait usage en thermodynamique exclut les formes d'énergie macroscopique (qui ne sont pas du ressort de la thermodynamique, mais de la mécanique newtonienne). Par exemple, E_c^{macro} représente l'énergie cinétique globale du système (c'est-à-dire l'énergie cinétique de son centre de masse), alors que E_c^{micro} représente la somme de l'énergie cinétique désordonnée des particules qui composent le système (qui sont toujours présentes, même si le système ne se déplace pas).

De manière similaire, E_p^{macro} représente les énergies potentielles d'interaction qui portent sur la globalité du système (par exemple, si un système massif est soumis à une attraction gravitationnelle extérieure, ou si un système chargé est soumis à un champ électrique extérieur). De son côté, E_p^{micro} représente les énergies potentielles d'interaction entre les particules (les forces de Van Der Waals, les énergies de liaisons covalentes, etc.)

Encore une fois, au sens strict, la grandeur U dépend de l'ensemble de la dynamique des particules qui composent le système, mais on considère que cette grandeur peut s'exprimer avec un petit nombre de paramètres d'état (P, V, T, n_i , etc.)

II.2.B – Premier principe**Transformation infinitésimale, transformation finie**

La variation d'énergie interne d'un système entre un état A et B s'exprime : _____

Si le système est macroscopiquement au repos : _____

On remarque que les **variables de transfert ne prennent pas de « Δ »** : ce ne sont pas des variations !

On notera que la température (donc l'énergie interne) du système peut varier, même s'il ne reçoit pas de chaleur. Par exemple :



On peut faire augmenter la température d'un liquide en l'agitant suffisamment (un blender de cuisine fait chauffer de l'eau uniquement via la rotation des lames, par friction).



On peut faire augmenter la température d'un gaz lors d'une compression (la compression par le mouvement rapide du piston chauffe suffisamment le gaz pour enflammer le coton).

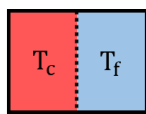
Il faut donc bien comprendre que, si les flux de travail et de chaleur sont comptés séparément dans le premier principe, une fois dans le système, cette distinction disparaît : un flux de chaleur entrant pourra ressortir plus tard sous forme de travail, et vice-versa.

II.3 – Rappel : deuxième principe

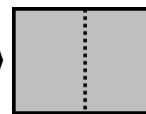
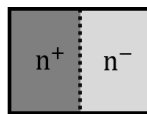
II.3.A – Rappels concernant l'entropie

La thermodynamique permet de faire une étude relativement simple de systèmes comportant un nombre incommensurable de degrés de liberté (car ils contiennent au moins au moins 10^{20} molécules en interaction), en réduisant la description du système à un faible nombre de variables d'état (énergie, pression, température, volume, etc.) Ce faisant, on perd une information capitale : la configuration microscopique du système dont résultent ces différentes grandeurs. En effet, à un même jeu de variables P , T , V , U , etc. pourraient correspondre différents états microscopiques du système (par exemple, un autre agencement ou une autre vitesse des particules).

L'entropie est une grandeur liée aux configurations microscopiques du système, qui, de manière très qualitative, mesure de l'uniformité de ce dernier^c. Par exemple :



Un système passe d'un état A à B en homogénéisant sa température : _____



Un système passe d'un état A à B en homogénéisant sa concentration particulière : _____

II.3.B – Deuxième principe

Le second principe axiomatise le comportement des systèmes thermodynamiques en fournissant des critères que doit respecter l'entropie lors de chaque transformation.

Deuxième principe pour un système fermé

La variation d'entropie (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) d'un système fermé s'écrit : _____

- Le terme d'entropie échangée est dû aux transferts de chaleur. À température extérieure T_{ext} constante, on a : _____
- Le terme d'entropie créée est *a priori* inconnu, mais vérifie toujours l'inégalité : _____

La définition de la réversibilité énoncée plus haut est équivalente à une autre définition, plus technique, qui fait intervenir le terme d'entropie créée :

Transformation réversible et entropie créée

Les frottements, les changements brusques, les inhomogénéités spatiales (de pression, température, concentration, etc.) sont des causes classiques de création d'entropie, et donc d'irréversibilité des transformations.

III – TRANSFORMATIONS INFINITÉSIMALES

Nous abordons ici la principale nouveauté de la thermodynamique de deuxième année : les transformations infinitésimales. Il est nécessaire d'introduire quelques manipulations mathématiques nouvelles, qui nous suivront tout au long de l'année, en thermodynamique comme ailleurs : **les différentielles, et l'intégration de différentielles.**

Sauf indication contraire, on considérera que les transformations étudiées sont quasi-statiques, et on s'autorisera à parler de toutes les grandeurs thermodynamiques pendant le déroulement des transformations.

^c On dit parfois aussi que l'entropie mesure le « désordre » du système, ce qui est moins exact, mais tout de même parfois utile à la compréhension. L'interprétation correcte de l'entropie ne peut se trouver qu'en physique statistique, qui ne sera pas abordée cette année.

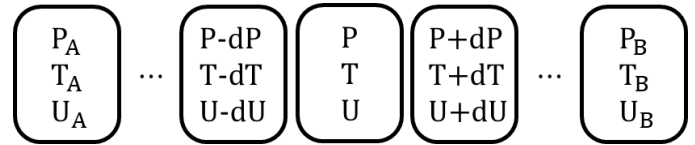
III.1 – Notion de transformation infinitésimale

Afin de déterminer la variation de grandeurs lors de transformations thermodynamiques, il est souvent très pratique de la « découper » en une infinité de transformations infinitésimales.

Transformation infinitésimale, transformation finie

Une transformation entre deux états infiniment proches est dite « **infinitésimale** » ; une transformation usuelle est dite « **finie** ».

Lors d'une transformation infinitésimale, toutes les variations des grandeurs du système sont aussi des quantités infinitésimales, notées dT , dP , dV , etc.



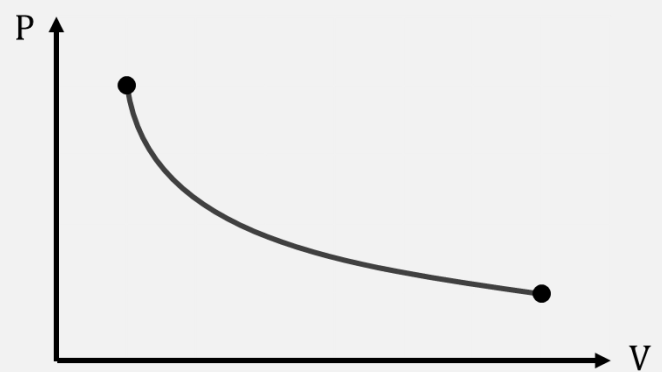
Attention : la notion de transformation infinitésimale est une vue d'esprit permettant d'appliquer des opérations mathématiques, afin de trouver des résultats qui concernent ultimement les transformations finies (une transformation infinitésimale n'est pas une transformation réelle, mais étape élémentaire infiniment petite d'une transformation réelle).

Exemple - compression d'un gaz parfait

On considère la compression d'un gaz parfait à la pression P dans une enceinte de volume V .

On représente sur le diagramme (P, V) ci-contre le chemin pris par le système lors de la transformation, et on y fait figurer, à un point quelconque de la transformation, les grandeurs dP et dV .

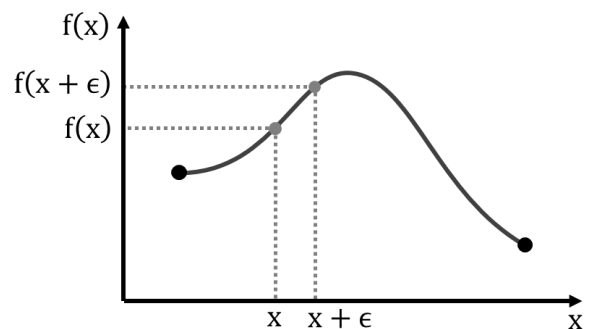
On retrouve les propriétés de la transformation finie en « sommant » les transformations infinitésimales.



III.2 – Variation infinitésimale d'une grandeur

III.2.A – Notation de la dérivée avec des éléments infinitésimaux

La valeur de la fonction dérivée $f'(x)$, évaluée au point x , est égale à la limite lorsque $\epsilon \rightarrow 0$ de l'accroissement de la fonction entre x et $x + \epsilon$, divisé par ϵ :



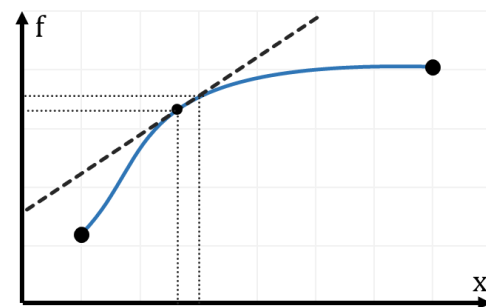
On appelle dx la variation infinitésimale de la grandeur en abscisse, et $df(x)$ celle en ordonnée. On remarque que la limite n'apparaît plus dans cette notation : il est ici **implicite** que le rapport fait intervenir des quantités infinitésimales (c'est-à-dire infiniment petites^d).

^d Il est important de comprendre que ces deux quantités infinitésimales ne doivent pas être considérées comme de simple nombre dont la valeur serait petite ; ce sont des quantités **mathématiquement infinitésimales**, et non pas de petits nombres. Toute expression de la forme $dx = Y$ sera alors forcément fautive, car un infinitésimal ne peut en aucun être égal à une quantité non-infinitésimale.

III.2.B - Variation d'une fonction lors de la variation infinitésimale de ses variables

Lors d'une transformation infinitésimale, on peut vouloir exprimer la variation d'une fonction d'état $f(P, V, T, \dots)$ en fonction des paramètres d'état dont elle dépend (P, V, T, \dots) .

On considère une fonction f d'une variable nommée x . Par un développement de Taylor autour du point x , on peut écrire :



Ce développement de Taylor est considéré exact, car dx étant une quantité infinitésimale, on considère dx^2 rigoureusement nul. On peut alors isoler la **variation infinitésimale de la fonction f** (ou la **différentielle de f**), notée df :

Variation infinitésimale d'une fonction de plusieurs variables

De manière générale, on considère une fonction d'état f , dépendant de variables (x_1, x_2, \dots) . Lors d'une variation infinitésimale des variables, notée dx_1, dx_2, \dots , la fonction f varie d'une quantité $df(x_1, x_2, \dots)$ qui s'exprime :

On remarque notamment que la différentielle d'une fonction constante est nulle : $d(\text{cte}) = 0$.

Attention : il ne faut pas oublier que les termes $\partial f / \partial x_1$ et $\partial f / \partial x_2$ dépendent *a priori* des toutes les variables (x_1, x_2, \dots) .

Un exemple pour comprendre – Calcul de variations infinitésimales

1. On considère l'expression de l'entropie d'un gaz parfait démontrée en première année, en fonction de la température et du volume : $S(T, V) = S_0 + \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$. Exprimer la variation infinitésimale d'entropie dS en fonction des deux variables.
2. On considère la définition de l'enthalpie $H = U + PV$. Exprimer la variation infinitésimale de H .
3. On considère la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$. Exprimer la variation infinitésimale des deux membres de l'égalité.

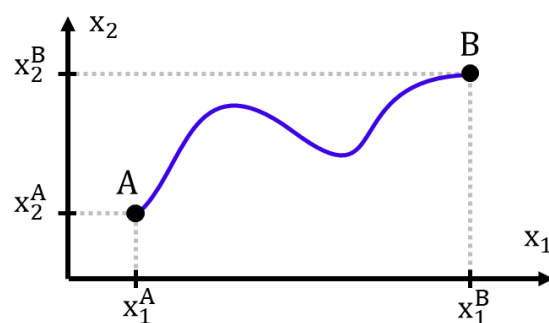
III.2.C - Intégration d'une relation différentielle

Les transformations infinitésimales ne sont utiles qu'en tant qu'intermédiaires de calcul pour arriver à des résultats concernant une transformation finies. Il sera donc souvent nécessaire de passer d'une relation mathématique infinitésimale à une transformation finie, par intégration.

Intégration d'une relation infinitésimale

Si un système physique passe d'un état A caractérisé par les variables (x_1^A, x_2^A, \dots) à un état B caractérisé par (x_1^B, x_2^B, \dots) , et qu'il existe une grandeur $f(x_1, x_2, \dots)$ valant f_A en A et f_B en B :

Alors on peut intégrer cette relation comme :



Un exemple pour comprendre – Intégration d'une relation différentielle

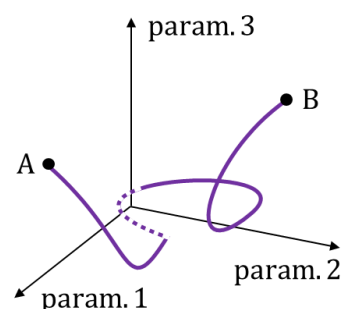
- On reprend l'expression de la variation infinitésimale d'entropie établie plus haut : $dS(T, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V}$.
Le système passe d'un état 1 (T_1, V_1) à un état 2 (T_2, V_2). Exprimer la variation d'entropie entre ces deux états.
- On considère une compression **adiabatique réversible d'un gaz parfait**, vérifiant donc la loi de Laplace : $PV^\gamma = \text{cte}$. Le système évolue d'un état 1 (V_1) à un état 2 (V_2). Exprimer la variation de pression par une méthode différentielle.

III.3 – Premier et deuxième principe de la thermodynamique

III.3.A – Préambule : réversibilité des transformations

Très souvent, nous travaillerons uniquement avec des transformations thermodynamiques idéalisées : réversibles (et donc quasi-statiques), de sorte à simplifier les raisonnements. Sachant que les transformations réversibles sont des limites inatteignables, il semblerait que cette restriction soit particulièrement forte, mais ce n'est pas le cas.

Lorsqu'on cherche à évaluer la variation d'une **fonction d'état X** (par exemple U ou H) entre un état d'équilibre A et B, peu importe la manière dont les différents paramètres varient pour aller de A à B, la grandeur $\Delta_{AB}X$ est **fixe**. Dans l'exemple ci-contre, on imagine un chemin non-réversible et non-quasi-statique entre A et B : il est a priori impossible d'utiliser les identités thermodynamiques valables pour les transformations réversibles. Cela dit, si on peut **imaginer une transformation réversible** entre A et B, on peut faire tout le raisonnement avec celle-ci afin de déterminer $\Delta_{AB}U$, $\Delta_{AB}H$, $\Delta_{AB}P$, $\Delta_{AB}V$, etc. : le résultat sera correct.



III.3.B – Énoncés

On généralise simplement les deux principes de la thermodynamique au cas d'une transformation infinitésimale, en utilisant les notations introduites plus haut.

Premier et deuxième principe pour une transformation infinitésimale d'un système fermé

La variation d'entropie (en $J \cdot K^{-1}$) d'un système fermé s'écrit :

La variation d'énergie interne (en J) d'un système fermé s'écrit :

La relation $dU = T dS - P dV$, établie pour une transformation réversible entre deux états A et B, peut se généraliser à des transformations non-réversibles (comme expliqué au III.3.A).

Un exemple pour comprendre – Variation d'énergie interne d'un gaz parfait compressé

Une enceinte calorifugée (au repos macroscopique) contenant n moles de gaz parfait est compressée d'un volume V_1 à V_2 .
Calculer la variation d'énergie interne du gaz.

III.3.C – Quantités infinitésimales δX vs. dX

On remarque l'utilisation d'un nouveau symbole δX pour désigner certaines quantités infinitésimales. Ce symbole ne doit pas être utilisé indifféremment du dX :

- La notation « dX » s'applique aux variables d'état (qui décrivent l'état du système à un instant donné). On peut écrire : $\int_A^B dX = X(B) - X(A)$, c'est-à-dire que l'intégrale de dX entre deux états A et B n'est autre que la différence entre la valeur de X dans l'état B et celle de X dans l'état A.
- La notation « δX » s'applique aux grandeurs de transfert, qui ne caractérisent pas l'état d'un système, mais un échange entre systèmes. Ce symbole ne s'applique qu'à **Q** et **W**. Il est incorrect d'intégrer sur un élément infinitésimal δ (sauf s'il s'avère être égal à une expression différentielle, comme dans le cas où $\delta W = -P dV$).

III.4 – Identités usuelles

On récrit ci-dessous les relations usuelles de la thermodynamique pour des transformations infinitésimales :

Variation d'énergie interne d'un gaz parfait :

Variation d'enthalpie d'un gaz parfait :

Variation d'enthalpie/entropie d'une phase condensée idéale :

Variation d'entropie d'un gaz parfait (à savoir utiliser, pas retenir) :

Définition de la capacité thermique à volume constant :

Définition de la capacité thermique à pression constante :

Application classique – Variation d'entropie d'une phase condensée idéale

En utilisant les caractéristiques d'une phase condensée idéale, déterminer l'expression de sa variation d'entropie entre T_0 et T .

III.5 – Formulations temporelle et massiques des deux principes

III.5.A – Formulation temporelle, en $J \cdot s^{-1}$ (i.e. **W**, i.e. puissance)

La formulation infinitésimale du premier principe permet d'obtenir facilement une version « temporelle », c'est-à-dire faisant intervenir des puissances (en $W = J \cdot s^{-1}$) plutôt que des énergies (en J).

Premier principe en puissance

Le premier principe en puissance pour un système fermé (sans énergie cinétique et potentielle macroscopique) :

On distingue :

- le flux thermique entrant algébriquement dans le système : _____
- la puissance mécanique exercée sur le système : _____

Ces deux grandeurs sont positives lorsque le système gagne de l'énergie (comme δW et δQ).

La formulation instantanée du second principe est moins utilisée : $\frac{dS}{dt} = \frac{\Phi_{th}}{T} + \frac{\delta S_c}{dt}$. Le terme $\delta S_c/dt$ est le taux de production d'entropie. Il n'est pas nécessaire de retenir explicitement cette formule (mais il doit être possible de la retrouver sans efforts).

III.5.B - Formulation massique, en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

On peut simplement diviser l'expression du premier principe par la masse totale du système afin d'obtenir son expression massique (encore une fois, en délaissant l'énergie cinétique et potentielle macroscopique) :

Premier principe en massique

Le premier principe en version massique pour un système fermé de masse m (sans énergie cinétique et potentielle macroscopique) :

De la même manière, on obtient la version massique du second principe :

$$ds = \frac{\delta q}{T} + \delta s_c \quad \text{avec} \quad s = \frac{S}{m}, \quad \delta q = \frac{\delta Q}{m}, \quad \text{etc.}$$