

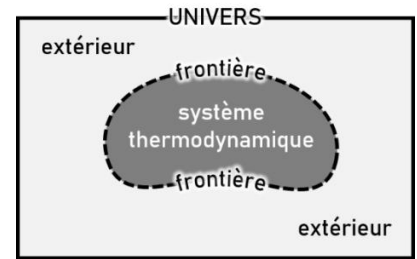
I.1 – Vocabulaire et définitions de PTSI

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)

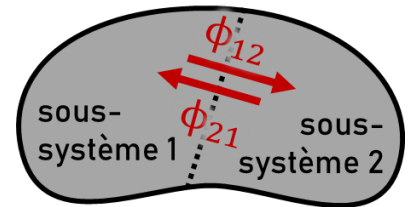


Type de système	Laisse passer la matière (atomes, molécules, ...)	Laisse passer l'énergie (chaleur, rayonnement, ...)
Ouvert	Oui	Oui
Fermé	Non	Oui
Isolé	Non	Non

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)



Définition d'une « variable d'état »

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

Par exemple, P , V , T , la quantité de matière n , l'énergie interne U , etc. sont des variables d'état.

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.

Les **seules** à connaître sont : la chaleur Q , le travail W , l'entropie échangée S_e , l'entropie créée S_c .

Caractéristique des transformation – Paramètres constants du système

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

isotherme, isobare, isochore, isoénergétique, isenthalpique, isentropique.

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 au système à l'état initial et final : **monotherme**, **monobare**.

Caractéristiques des transformations – Quasi-staticité et réversibilité

Quasi-statique : la transformation est tellement lente qu'à chaque instant, le système est « aussi proche que possible » d'un état d'équilibre. Si la cause de la transformation cesse, le système reste dans l'état dans lequel il est.

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).

Transformation infinitésimale, transformation finie

La variation d'énergie interne d'un système entre un état A et B s'exprime : $\Delta_{AB}U + \Delta_{AB}E_c^{\text{macro}} + \Delta_{AB}E_p^{\text{macro}} = Q_{AB} + W_{AB}$

Si le système est macroscopiquement au repos : $\Delta_{AB}U = Q_{AB} + W_{AB}$

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

Deuxième principe pour un système fermé

La variation d'entropie (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) d'un système fermé s'écrit : $\Delta_{AB}S = S_{\text{échange,AB}} + S_{\text{création,AB}}$

- Le terme d'entropie échangée est dû aux transferts de chaleur. À température extérieure T_{ext} constante, on a :

$$S_{\text{échange}} = Q/T_{\text{ext}} \quad \left(\text{ou} \quad S_{\text{échange}} = \sum_i Q_i/T_{\text{ext},i} \text{ si plusieurs thermostats} \right)$$

- Le terme d'entropie créée est a priori inconnu, mais vérifie l'inégalité $S_{\text{création}} \geq 0$

Transformation réversible et entropie créée

Une transformation est réversible si aucune entropie n'est créée : $S_{\text{création}} = 0$. Les frottements, les changements brusques, les inhomogénéités spatiales sont des causes classiques de création d'entropie, et donc d'irréversibilité des transformations.

I.2 – Manipuler des différentielles

Variation infinitésimale d'une fonction de plusieurs variables

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

$$df(x_1, x_2, \dots) = \left. \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_1} \right|_{x_2, x_3, \dots} dx_1 + \left. \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_2} \right|_{x_1, x_3, \dots} dx_2 + \dots$$

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

- 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 .
- On considère la définition de l'enthalpie $H = U + PV$. Exprimer la variation infinitésimale de H .
- On considère la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$. Exprimer la variation infinitésimale des deux membres de l'égalité.

On différentie l'expression de S par rapport aux deux variables T et V : $dS(T, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V}$

On différentie l'expression de H : $dH = dU + \frac{\partial(PV)}{\partial P} dP + \frac{\partial(PV)}{\partial V} dV = dU + V dP + P dV$

On différentie l'expression : $d(PV) = d(nRT)$ i.e. $V dP + P dV = RT dn + nR dT$

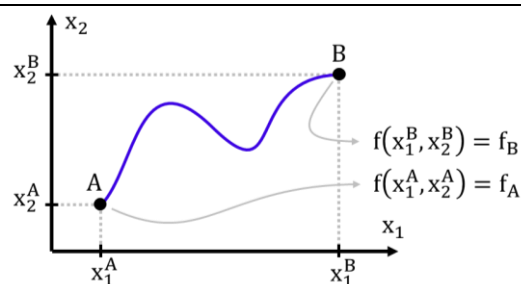
Intégration d'une relation infinitésimale

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 :

$$df(x_1, x_2, \dots) = f_1(x_1, x_2, \dots) dx_1 + f_2(x_1, x_2, \dots) dx_2 + \dots$$

Alors on peut intégrer cette relation comme :

$$f_B - f_A = \int_{f_A}^{f_B} df = \int_{x_1^A}^{x_1^B} f_1(x_1, x_2, \dots) dx_1 + \int_{x_2^A}^{x_2^B} f_2(x_1, x_2, \dots) dx_2 + \dots$$



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.

- On intègre l'expression :

$$dS(T, V) = \dots \Rightarrow \int_{S_1}^{S_2} dS(T, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow S_2 - S_1 = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

- On différentie l'expression :

$$V^\gamma dP + P \gamma V^{\gamma-1} dV = 0 \quad \text{i.e.} \quad dP = -\gamma \frac{P}{V} dV \quad \text{i.e.} \quad \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

Puis on intègre :

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{i.e.} \quad \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\gamma \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{i.e.} \quad \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \quad \text{i.e.} \quad P_2 = P_1 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma \quad (\text{correct})$$

I.3 – Principes et relations de la thermodynamique en versions infinitésimales

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

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

$$dS = \underbrace{\delta S_{\text{échange}}}_{\delta Q/T_{\text{ext}}} + \underbrace{\delta S_{\text{création}}}_{\geq 0}$$

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

$$dU + dE_C + dE_P = \delta Q + \delta W$$

δQ et δW positifs si le système **gagne** de l'énergie

Démonstration de la première identité thermodynamique concernant l'énergie interne (démonstration à connaître)

Pour une transformation **réversible** d'un système macroscopiquement au repos, on a par définition $\delta S_{\text{création}} = 0$, donc :

$$dS = \delta S_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \quad \text{i.e.} \quad \delta Q = T_{\text{ext}} dS$$

On peut donc récrire le premier principe :

$$dU = T_{\text{ext}} dS - P_{\text{ext}} dV \quad \xrightarrow{\text{Transfo. réversible}} \quad \boxed{dU = T dS - P dV}$$

(donc $P = P_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$)

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**, **W**, **$S_{\text{échange}}$** et **$S_{\text{créée}}$** . 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 $\delta W = -P dV$).

Variation d'énergie interne d'un **gaz parfait** : $dU = \frac{3}{2} nR dT = n C_{V,m} dT$ (si $n = \text{cte}$)

Variation d'enthalpie d'un **gaz parfait** : $dH = \frac{5}{2} nR dT = n C_{P,m} dT$ (si $n = \text{cte}$)

Variation d'enthalpie/entropie d'une phase condensée idéale : $dH_m \simeq C_m dT$ et $dU_m = C_m dT$

Variation d'entropie d'un **gaz parfait** (à savoir utiliser, pas retenir) : $dS(T, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V}$

Définition de la capacité thermique à volume constant : $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$ ou $dU|_V = C_V dT|_V$

Définition de la capacité thermique à pression constante : $C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$ ou $dH|_P = C_P dT|_P$