

Formulation infinitésimale des principes de la thermodynamique

Sommaire

I	Calcul différentiel sur des fonctions à valeurs réelles	2
I.1	Différentielle d'une fonction d'une seule variable	2
I.2	Différentielle d'une fonction de plusieurs variables	2
II	Formulation infinitésimale des principes de la thermodynamique	4
II.1	Distinction entre les notations d , δ et Δ	4
II.2	Premier principe	5
II.3	Différentielle de l'énergie interne	6
II.4	Différentielle de l'enthalpie	6
II.5	Second principe pour une transformation infinitésimale	7
II.6	Identités thermodynamiques	8

Questions de cours

- Maths : Relier la différentielle et les dérivées partielles premières. Utiliser le théorème de Schwarz (admis).
- Citer le premier et le second principe de la thermodynamique sous la formulation infinitésimale en explicitant la signification de chaque terme. On explicitera les différences entre les notations d et δ .
- Différentielle de l'énergie interne et de l'enthalpie : définition et cas du gaz parfait et de la Phase Condensée Incompressible et Indilatable (PCII).
- Présenter un calcul de variation d'entropie pour un gaz parfait en fonction des variables (P,V) , (P,T) ou (T,V) au choix du colleur (l'identité thermodynamique $dU = -PdV + TdS$ est fournie).

- ★ *Prise de notes* : En première année (et en méca), vous avez déjà étudié des petites variations de fonctions. Exemple : déplacement élémentaire $d\vec{r}$ est une variation infinitésimale (i.e. variation infiniment petite) du vecteur position. On retrouve cette idée en thermo où on peut écrire les principes de la thermo entre deux états infiniment proches (i.e. variation infime des paramètres d'états entre les deux états considérés).

Ce chapitre a deux objectifs principaux :

1. Maths : S'entraîner au calcul différentiel.
2. Rappeler/démontrer les différentes lois ou méthodes pour calculer les variations de fonctions d'état thermodynamiques ou les termes d'échanges d'énergie. (On ne revoit pas, dans ce chapitre, le cas des transitions de phases et des machines thermiques.)

I Calcul différentiel sur des fonctions à valeurs réelles

Dans de nombreux problèmes physiques, on s'intéresse à la manière dont évolue une fonction en fonction du temps et/ou de l'espace (propagation d'une onde, évolution de la température avec le temps, de la concentration d'une espèce chimique dans l'espace...). On a alors besoin d'outils mathématiques pour expliciter cette dépendance de la fonction avec le temps et/ou l'espace : c'est le rôle du calcul différentiel.

I.1 Différentielle d'une fonction d'une seule variable

On va chercher à introduire la notion de *différentielle* d'une fonction et proposer une interprétation physique. Pour cela, considérons une fonction f qui à un réel t associe un réel $f(t)$. C'est typiquement le cas d'une grandeur physique dont on veut connaître ses variations au cours du temps.

Remarque : On peut évidemment considérer une coordonnée spatiale plutôt que le temps.

Par définition, la *différentielle de f* correspond à la variation élémentaire de la fonction pendant la durée infinitésimale dt :

$$df = f(t + dt) - f(t) \quad (\text{I.1})$$

On peut relier df à dt par la relation :

$$df = \frac{df}{dt} dt = f'(t) dt \quad (\text{I.2})$$

Ainsi pour une durée Δt , la variation de la fonction f se calcule comme la somme des variations infinitésimales df sur cette durée :

$$\Delta f = f(t_0 + \Delta t) - f(t_0) = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} df = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \frac{df}{dt} dt \quad (\text{I.3})$$

Concrètement en physique, quand une grandeur t varie d'une petite quantité dt , $f(t)$ varie de df .

Remarque : Les mêmes règles s'appliquent que pour les dérivées, on a par exemple $d(f \times g) = gdf + f dg$, ou encore $d\left(\frac{f}{g}\right) = \frac{gdf - f dg}{g^2}$.

Exercice : Lors de l'étude du régime transitoire de chauffage d'une pièce, on peut être amené à écrire l'évolution de la température sous la forme $T(t) = T_{ref} (1 - e^{-t/\tau}) + \text{cste}$ avec τ un temps caractéristique. Déterminer la différentielle de T .

★
$$dT = \frac{dT}{dt} dt = T_{ref} e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau}$$

I.2 Différentielle d'une fonction de plusieurs variables

Soit une fonction f de plusieurs variables, par exemple du vecteur position $\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$: $f(\vec{r}) = f(x, y, z)$. Il s'agit dans ce cas d'un champ scalaire (par exemple : la température, la

pression, etc).

Remarque : On traitera le cas d'un champ vectoriel dans le chapitre MF1.

a Dérivée partielle

On appelle *dérivée partielle de f par rapport à x, à y et z constants* la grandeur :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h,y,z) - f(x,y,z)}{h} \quad (\text{I.4})$$

★

notée plus simplement $\frac{\partial f}{\partial x}$ voire $\partial_x f$.

Par exemple avec $f(x,y) = 2xy + y^2$, $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2y$ et $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 2(x+y)$.

Théorème de Schwarz

Si f est une fonction de classe C^2 , alors l'ordre de dérivation n'a pas d'importance pour calculer les dérivées partielles d'ordre 2 :

★

$$\frac{\partial^2 f}{(\partial x)(\partial y)} = \frac{\partial^2 f}{(\partial y)(\partial x)}$$

b Différentielle

On appelle alors différentielle de f la variation infinitésimale de f lorsqu'on effectue une variation infinitésimale de toutes les variables $x \mapsto x + dx$, $y \mapsto y + dy$, $z \mapsto z + dz$ (soit encore pour le vecteur position $\vec{r} \mapsto \vec{r} + d\vec{r}$) :

★

$$df = f(\vec{r} + d\vec{r}) - f(\vec{r}) = f(x + dx, y + dy, z + dz) - f(x, y, z) \quad (\text{I.5})$$

On peut l'exprimer en fonction des dérivées partielles :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz \quad (\text{I.6})$$

Exercice : Pour un métal, le volume dépend de la température T et de la pression P . On définit deux coefficients de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ et de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Déterminer la différentielle de $V(T,P)$. Quelle doit être la pression à exercer sur le métal pour que son volume reste constant lorsque sa température passe à 30°C , partant de 20°C et $P_0 = 1 \text{ bar}$. On donne $\alpha = 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $\chi_T = 7 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ (on supposera que ces coefficients ne dépendent pas de la température et de la pression).

La différentielle de V s'écrit :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \alpha V dT - \chi_T V dP$$

★

Si on souhaite un volume constant malgré la variation de température, il faut donc que $dV = 0$ à chaque instant, donc $dP = -\frac{\alpha}{\chi_T} dT$ soit en intégrant $\Delta P = -\frac{\alpha}{\chi_T} \Delta T = 714 \text{ bar}$.

Ceci est très grand, mais logique car un solide est quasi incompressible.

c Règle de la chaîne

Considérons une fonction $f(u,v)$ avec u et v les variables de f . Supposons que u et v dépendent elles-mêmes chacune de deux variables x et y : $u(x,y)$ et $v(x,y)$. Implicitement, la fonction f dépend donc de x et y . On calcule alors les dérivées partielles de f par rapport à x et y .

Règle de la chaîne

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y &= \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x &= \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x\end{aligned}$$

Remarque : Si u et v ne dépendent que de la même variable t , alors la formule précédente donne :

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)_v \frac{du}{dt} + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_u \frac{dv}{dt}$$

II Formulation infinitésimale des principes de la thermodynamique

Nous allons désormais appliquer ces notions de calcul différentiel au cas de la thermodynamique.

II.1 Distinction entre les notations d , δ et Δ

Pour une grandeur physique, écrire df admet un sens mathématique fort : la fonction est différentiable et s'exprime en fonction des dérivées partielles de f , et on parle de *différentielle totale exacte*. On peut cependant rencontrer des quantités du type $A(x,y)dx + B(x,y)dy$ pour lesquelles il n'existe pas de fonction g telle que $dg = A(x,y)dx + B(x,y)dy$. On les qualifie de *formes différentielles* (non exactes), que l'on note couramment δg .

La différence entre ces deux notations est fondamentale, elles ne doivent pas être confondues. En particulier on constate un comportement très différent lors de l'intégration. On note Γ une courbe continue reliant deux points A et B , que l'on appellera un chemin.

- si on intègre une différentielle df sur le chemin Γ ,

$$\int_{\Gamma} df = \int_A^B df = f(B) - f(A) = \Delta f$$

et ne dépend donc pas du chemin suivi, mais seulement de la valeur prise par la fonction entre les points de départ et d'arrivée, d'où la notation Δ du fait de la variation de la fonction ;

★

- si on somme une forme différentielle δg :

$$g_{\Gamma} = \int_{\Gamma} \delta g$$

dépendant en général du chemin suivi, d'où la notation g_{Γ} plutôt que Δg , car on ne calcule pas de variation de fonction entre deux états.

Notation

En physique, la notation :

★

- df indique une *petite variation* de la grandeur f , et après intégration on la note Δf ;
- δf indique une *petite quantité* de f entre deux états infinitésimaux du système considéré.

Exemple : Un exemple bien connu en thermodynamique est le travail des forces de pression W_{Γ} dans un gaz, qui dépend du chemin suivi. On rappelle que le travail élémentaire des forces de pression s'écrit :

$$\delta W = -P_{ext}dV \quad (\text{II.1})$$

où P_{ext} est la pression extérieure au gaz et dV la variation infinitésimale de volume. On note bien δW car il s'agit d'une forme différentielle, et lorsqu'on intègre on n'utilisera surtout pas ΔW , vu que le travail dépend du chemin parcouru. Par exemple entre deux états d'équilibre A et B , W sera différent selon que :

- AB est une transformation isotherme (T) mécaniquement réversible d'un gaz parfait, où

$$W_{AB,1} = nRT \ln \left(\frac{V_A}{V_B} \right)$$

- ★ AC est une isochore et CB une isobare mécaniquement réversible où

$$\begin{aligned} W_{AB,2} &= W_{AC,2} + W_{CB,2} = 0 + P_C(V_C - V_B) = P_B(V_A - V_B) \\ &= \frac{nRT}{V_B} (V_A - V_B) \geq W_{AB,1} \end{aligned}$$

II.2 Premier principe

a Pour une transformation macroscopique

On définit l'énergie totale du système comme

$$E = E_m + U \quad (\text{II.2})$$

où

- $E_m = E_c + E_p$ est l'énergie mécanique macroscopique, somme de l'énergie cinétique macroscopique et de l'ensemble des énergies potentielles macroscopiques ;
- $U = E_c^\mu + E_p^\mu$ est l'énergie interne, somme des énergies cinétique et potentielle microscopiques. C'est une fonction d'état extensive et additive.

On distingue alors trois types de systèmes :

	Système ouvert	Système fermé	Système isolé
Définition	Échange de matière et d'énergie avec l'extérieur	Aucun échange de matière, mais échange d'énergie	Ni échange de matière, ni d'énergie $Q = W = 0$

Premier principe pour une transformation macroscopique

La variation d'énergie totale d'un système *fermé*, entre deux états d'équilibre initial (indiqué i) et final (indiqué f) d'une transformation est

$$\Delta E = E_f - E_i = \Delta U + \Delta E_m = W_{nc} + Q \quad (\text{II.3})$$

avec W_{nc} le travail de l'ensemble des forces extérieures *non conservatives* et Q le transfert thermique. Ces deux grandeurs sont *algébriquement reçues* par le système. Ce principe traduit la *conservation de l'énergie*.

b Pour une transformation infinitésimale

Une transformation quelconque peut être découpée en une succession de transformations infinitésimales. Le premier principe se réécrit alors naturellement :

Premier principe pour une transformation infinitésimale

La différentielle de l'énergie totale E d'un système fermé s'écrit entre deux états d'équilibre infiniment proches (i.e. entre deux instants t et $t + dt$) :

$$dE = dE_m + dU = \delta W_{nc} + \delta Q$$

où

- dE_m est une *petite variation d'énergie mécanique pendant un intervalle de temps infinitésimal* ;
 - dU est une *petite variation d'énergie interne pendant un intervalle de temps infinitésimal* ;
 - δW_{nc} est le travail élémentaire des forces extérieures non conservatives ;
 - δQ est le transfert thermique élémentaire.
- ★ Bien souvent l'énergie mécanique ne varie pas, ou sa variation est négligeable devant celle de l'énergie interne, et donc on utilise majoritairement :

$$dU = \delta W_{nc} + \delta Q$$

II.3 Différentielle de l'énergie interne

Pour des systèmes fermés assez simples, appelés *systèmes thermoélastiques* l'état macroscopique d'un système est décrit par trois variables d'état P , V et T , reliées par une équation d'état. Par exemple $PV = nRT$ pour un gaz parfait, $V = cste$ pour une Phase Condensée Incompressible et Indilatable (PCII). Ainsi on peut se contenter de deux variables d'états : $U(T, V)$. La différentielle de l'énergie interne s'écrit alors :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{II.4})$$

On définit la capacité thermique à volume constant

★

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Ainsi, pour une transformation isochore ($dV = 0$), la variation d'énergie interne vérifie $dU = C_V dT$.

Cas de systèmes particuliers :

Un gaz parfait vérifie la première loi de Joule, donc U ne dépend que de la température (et de la quantité de matière). Ainsi, pour un système fermé :

$$dU_{GP} = C_V dT$$

★

quelque que soit la nature de la transformation.

Pour une PCII, comme le volume V varie très peu, on a $dV \simeq 0$, donc on aura toujours

$$dU_{PCII} = C_V dT$$

II.4 Différentielle de l'enthalpie

Rappelons la définition de l'enthalpie : $H = U + PV$. C'est également une fonction d'état extensive et additive.

Intérêt d'utiliser H plutôt que U On utilise plutôt l'enthalpie lorsqu'on a affaire à des *transformations monobares avec équilibre mécanique initial et final*. On peut alors choisir un chemin fictif isobare, tel que $P = P_{ext}$. Ainsi, $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$. Donc, $\Delta H = W_u + Q$, avec W_u le travail utile, c'est-à-dire le travail des forces non conservatives autres que les forces de pression.

On définit la capacité thermique à pression constante

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (\text{II.5})$$

Exercice : Pour un gaz parfait, exprimer la différentielle de l'enthalpie, et retrouver la relation de Mayer (reliant C_p , C_v , n et R).

L'enthalpie s'exprime couramment avec les variables d'état (T, P) , donc sa différentielle s'écrit, de manière générale :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

Pour un gaz parfait :

★

$$dH = d(U + PV) = dU + d(nRT) = C_V dT + nR dT$$

donc H ne dépend que de T (2ème loi de Joule), donc $\boxed{dH = C_P dT}$, et ce quelque soit la nature de la transformation. Il vient par identification

$$\boxed{C_P = C_V + nR}$$

qui s'appelle la *relation de Mayer*.

Pour une PCII :

$$dH = dU + d(PV) = dU + Pd\overset{0}{V} + VdP \simeq C_V dT + VdP \quad (\text{II.6})$$

Mais pour une phase condensée très peu compressible, VdP est négligeable devant $C_V dT$, et donc H ne dépend que de la température. Ainsi

$$dH \simeq C_P dT \simeq C_V dT = dU \quad (\text{II.7})$$

Ainsi pour une phase condensée $C_P \simeq C_V = C$ et $\Delta H \simeq \Delta U$.

II.5 Second principe pour une transformation infinitésimale

Second principe pour une transformation infinitésimale

Pour un système fermé, il existe une fonction d'état extensive et additive appelée entropie, notée S , telle que, entre deux états d'équilibre infiniment proches :

$$\boxed{dS = \delta S_e + \delta S_c}$$

avec

- l'entropie échangée $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e}$, δQ le transfert thermique infinitésimal et T_e

★

la température au niveau de la surface d'échange thermique avec l'extérieur ;

- l'entropie créée $\delta S_c \geq 0$.

On distingue :

- $\delta S_c = 0 \iff$ réversible
 - $\delta S_c > 0 \iff$ irréversible
- C'est un principe d'évolution : il permet de déterminer ou justifier le sens d'une transformation.

Notons que si T_e est constante, $S_e = \int \delta S_e = \frac{1}{T_e} \int \delta Q = \frac{Q}{T_e}$ et on retrouve bien le second principe sous forme intégrée $\Delta S = S_e + S_c$ avec $S_c \geq 0$.

Causes d'irréversibilités :

On en trouve de plusieurs types :

- *un déséquilibre mécanique* par exemple une inhomogénéité de pression entre l'intérieur d'un ballon de baudruche que l'on dégonfle et l'air ambiant ;
- *des phénomènes diffusifs* lors des transferts thermiques entre systèmes à différentes températures, lors de la diffusion de particules dans un autre fluide, etc. (inhomogénéité de T , de $n...$);

- des phénomènes dissipatifs tels que des frottements mécaniques (solides ou fluides), l'effet Joule, des mouvements de fluides atténués par sa viscosité ;
- une réaction chimique
- un phénomène d'hystérésis

Afin de déterminer si une transformation est réversible, on se demande *si la transformation inverse peut se produire spontanément ou non*, en "repassant" le film à l'envers, sans nouvelle action de l'extérieur.

Réversibilité d'une transformation

Une transformation thermodynamique d'un système est réversible si :

- les contraintes extérieures varient continûment et suffisamment lentement pour que le système soit toujours à l'équilibre (= quasi-statique) ;
- on peut inverser le sens de la transformation par un changement infinitésimal de ces contraintes.

Exemples :

- le contact d'un système chaud T_c avec un thermostat froid T_f conduit à une transformation irréversible. Néanmoins, on pourrait s'approcher d'une transformation réversible en mettant en contact un grand nombre de thermostats à des températures se rapprochant doucement de T_f : plus le nombre de thermostats est important, moins la transformation sera irréversible (mais au prix d'un temps d'attente plus long pour arriver à l'état final).
- la compression d'un gaz par un piston se déplaçant dans une enceinte calorifugée : soit on place une masse sur le piston (monobare), soit au contraire on ajoute progressivement du sable tel qu'au final on ait la même masse (et donc le même état final). Dans le second cas, on pourra rendre la transformation quasiment réversible.

Remarque : On constate que les transformations qui tendent vers la réversibilité sont beaucoup plus lentes : elles n'ont donc pas d'intérêt industriel. Ces expériences ne servent qu'à connaître l'efficacité maximale (machines thermiques), et voir éventuellement sur quels paramètres on peut jouer pour diminuer cette irréversibilité.

II.6 Identités thermodynamiques

En thermochimie, vous démontrerez l'identité thermodynamique suivante (elle sera fournie en physique) :

Pour toute transformation d'un système fermé soumis uniquement aux forces de pression :

$$dU = -PdV + TdS$$

Avec $U(S,V)$:

$$\star \quad dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{=-P} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{=T} dS$$

Exercice : Déterminer l'identité thermodynamique pour l'enthalpie et en déduire les expressions des dérivées partielles.

$$dH = dU + VdP + PdV = -PdV + TdS + VdP + PdV = VdP + TdS$$

★ Ainsi :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

Application : calcul d'une variation d'entropie d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned}dU &= -PdV + TdS \\ \Rightarrow dS &= \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \\ &= \frac{C_V dT}{T} + nR \frac{dV}{V}\end{aligned}$$

★

soit en intégrant :

$$\Delta S(T,V) = C_V \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_i} \right)$$

Exercice : Déterminer la variation d'entropie d'un gaz parfait en utilisant les variables (T,P) .

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP = \frac{C_P dT}{T} - \frac{nR}{P}dP$$

★ soit après intégration

$$\Delta S(T,P) = C_P \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_i} \right)$$

Remarque : Les lois de Laplace se démontrent sur ce principe. Rappelons les hypothèses de la loi de Laplace : gaz parfait + transformation isentropique (i.e. $dS = 0$).