

Points plus techniques sur
la 1^{re} identité thermodynamique

Cette fiche va au delà du programme de CPGE et ne s'adresse pas vraiment aux étudiants.

Résumé :

Énoncé puis démonstration de la 1^{re} identité thermodynamique. On indique que énergie cinétique ou potentielle n'y interviennent jamais. On fournit deux démonstrations : une par différenciation de $U(S, V, n)$, l'autre en passant par le 1^{er} principe sur un chemin réversible. En conclusion dans la partie II.4, nous expliquons pourquoi ces deux démonstrations possibles s'inscrivent en fait dans deux axiomatisations différentes (mais équivalentes) de la théorie thermodynamique, avec en particulier deux façons (équivalente) de définir la température.

I Première identité thermodynamique

I.1 Énoncé

Hypothèses :

- (1) Système fermé, de composition fixe (les quantités de matière des différents constituants physico-chimiques ne changent pas, donc pas de changement d'état, pas de réactions chimiques).
- (2) Système dit thermoélastique, c'est-à-dire pouvant être entièrement caractérisé par la donnée de trois grandeurs d'état dont au moins une est extensive, par exemple S , V et n .
(Des contres exemples seront donnés plus loin.)
- (3) Évolution suffisamment lente pour que la température T et la pression p du système soient définis à chaque instant (on peut qualifier ceci de quasi-statique).

On a alors, pour une évolution infinitésimale entre deux états :

$$\boxed{dU = TdS - pdV.} \quad (1)$$

Cette égalité est inchangée s'il y a présence d'un travail utile autre que celui des forces de pression (à condition que l'hypothèse 2 reste vraie), d'une variation d'énergie potentielle ou d'énergie cinétique.

I.2 Démonstration, première méthode

D'après l'hypothèse (2), on peut écrire l'énergie interne du système comme $U = U(S, V, n)$. Mathématiquement, on a donc

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn. \quad (2)$$

Or :

- Le système est fermé, donc $n = \text{cst}$ et le troisième terme est nul. Notons que pour simplifier nous avons supposé que le système ne comporte qu'une phase, mais s'il en contient plusieurs on a $U = U(S, V, n_1, \dots, n_p)$ et comme les n_i sont constants (composition fixe) ceci ne change rien.
- On définit la pression thermodynamique du système comme $p \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}$, et la température thermodynamique du système comme $T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$.

Par “thermodynamique”, on entend que les concepts auxquels on donne les noms de pression et de température dans le cadre de la théorie de la thermodynamique sont définis par ces relations là. On pourrait rétorquer que les noms de pression et de température étant déjà utilisés par ailleurs, il serait pratique que ces nouveaux concepts s’identifient aux autres. Voyons ceci.

Concernant la pression, il est vrai que ce concept est aussi défini dans la théorie de la mécanique, avec une définition différente, la pression mécanique pouvant être définie comme une force par unité de surface¹. C’est la pression mécanique qui intervient dans le travail des forces de pression

du premier principe : $\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \vec{dl} = \frac{\vec{F}_{\text{ext}}}{\Sigma} \cdot \Sigma \vec{dl} = -p_{\text{ext}} dV$. Il se trouve qu’il y a identification entre pression thermodynamique et pression mécanique, et pour le voir considérons un système {enceinte+piston+gaz} parfaitement calorifugé que l’on comprime de façon réversible. On distingue en indice les définitions mécanique ou thermodynamique de la pression. Le premier principe indique que $dU = -p_{\text{ext,méca}} dV$. Or si la compression est réversible, c’est que le piston est toujours à l’équilibre mécanique, sans frottement, et donc un bilan des forces indique que $p_{\text{ext,méca}} = p_{\text{gaz,méca}}$. D’autre part la première identité indique que $dU_{\text{gaz}} = -p_{\text{thermo}} dV$ (la compression étant isentropique, $dS = 0$). Or on peut se placer dans des conditions expérimentales où les variations d’énergie interne du piston et de l’enceinte sont négligeables devant celle du gaz, si bien que $dU_{\text{gaz}} \simeq dU$. On a donc bien l’égalité $p_{\text{thermo}} = p_{\text{gaz,méca}}$.

Concernant la température, il s’agit d’un concept qui n’est pas défini dans la théorie de la mécanique. On pourrait penser à la température de tous les jours, mesurée avec un thermomètre à alcool. Ces échelles de températures sont dites centimétriques car mesurées par la dilatation d’un liquide. Elles ne sont pas très satisfaisantes théoriquement, car si on est assez précis on réalise qu’elles dépendent des propriétés exactes du liquide utilisé et de l’instrument. On peut néanmoins montrer que T_{thermo} défini ci-dessus a bien les propriétés intuitives d’une température de tous les jours (à l’équilibre elle est uniforme, s’il y a une zone où elle est localement élevée alors il y a un transfert thermique vers les zones où elle est moins élevée, ce transfert n’est pas réversible spontanément). On montre aussi que la dilatation d’un liquide est avec une assez bonne approximation proportionnelle à la variation de T_{thermo} , ce qui indique que la température mesurée avec un thermomètre à alcool est une bonne indication de la température thermodynamique.

C’est d’ailleurs en partie pour cela que la définition historiquement retenue est $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n}$,

et non pas $T^2 = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n}$ ou autre chose. Enfin, une autre théorie définissant rigoureusement le concept de température est la théorie cinétique des gaz. Il y a alors bien identification : on montre que $T_{\text{cinétique}} = T_{\text{thermo}}$ dans les cas où les deux théories s’appliquent (étude du gaz parfait par exemple).

- Avec ces définitions, on aboutit directement à $dU = TdS - pdV$. La démonstration est donc assez brève, à condition de bien comprendre ce qui amène à poser ces définitions de T et p et, en fait, de bien comprendre ce qu’est une théorie.

On voit bien ici que la première identité s’applique indifféremment du fait que la transformation implique un travail autre que les forces de pression $\delta W'$ ou δW_{utile} , ou qu’il y ait une variation d’énergie potentielle dE_p ou cinétique dE_c , à la condition que ceci ne résulte pas en une dépendance explicite de U en un autre paramètre (voir les exemples ci-dessous).

Exemples avec des variables d’état supplémentaires

S’il y a composition variable, ou si l’énergie interne du système dépend de grandeurs autres que S et V , alors $U = U(S, V, x, n)$ avec x une variable supplémentaire et n la quantité de matière (on aurait aussi pu prendre n_1, n_2, \dots s’il y a plusieurs phases) et il est clair que la différentielle de U prend une autre expression :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n,x} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n,x} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V,x} dn + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_{S,V,n} dx. \quad (3)$$

1. La pression a encore des définitions différentes dans d’autres théories : pression cinétique dans la théorie cinétique définie comme un flux de quantité de mouvement, pression dans un fluide, etc. Elles s’identifient à la définition de la pression mécanique à chaque fois que la théorie en question et la théorie mécanique s’appliquent conjointement.

Quelques exemples :

- Étude d'un ressort de longueur l , à la température T . Deux variables suffisent pour caractériser l'état interne du ressort : l et T . On écrit donc $U = U(T, l)$. Ou encore S et l , auquel cas $U = U(S, l)$, et donc $dU = TdS + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_S dl$.

Il est possible de donner un sens à cette dernière dérivée partielle en écrivant le premier principe au ressort pour une évolution réversible : $dU = \delta Q + \delta W$, avec $\delta Q = T_{\text{ext}}\delta S_e = TdS$ car réversible, et $\delta W = F_{\text{ext}}dl = -Fdl$ (F_{ext} force extérieure appliquée sur le ressort, égale à l'opposée de la force F qu'exerce le ressort sur l'extérieur), et donc $dU = TdS - Fdl$. Ainsi on a $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_S = -F$. Voir [1] p. 92 pour poursuivre cet exemple.

- Condensateur dont les armatures sont chargées à $+q$ et $-q$, l'armature négative étant au potentiel nul et l'armature positive au potentiel v . L'énergie interne du système {armatures du condensateur} dépend de sa température, du volume des armatures, et de leur charges : $U = U(S, V, q)$. On a donc $dU = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{S,V} dq$.

Là encore pour identifier cette dérivée partielle il faut écrire le premier principe pour une évolution réversible. On a encore $\delta Q = TdS$, et cette fois $\delta W = -pdV + vdq$ (le second terme est le travail nécessaire à amener une charge du potentiel 0 au potentiel v). On a donc $dU = TdS - pdV + vdq$, et donc $\left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_{S,V} = v$. Voir [1] p. 148.

- Prenons un gaz et une résistance chauffante dans une enceinte. La résistance est alimentée par un générateur extérieur de tension v . Le système {gaz+enceinte+résistance} reçoit un transfert thermique δQ (négatif en général car le gaz chauffé cède de la chaleur vers l'extérieur), un travail mécanique $\delta W = -p_{\text{ext}}dV$, et un travail électrique $\delta W_{\text{elec}} = v \times idt = Ri^2dt = v^2/Rdt$. Si on considère que seul le gaz contribue de façon significative à l'énergie interne totale, alors $U \simeq U_{\text{gaz}}$, et cette dernière est fonction seulement de S et V , comme d'habitude : $U_{\text{gaz}} = U_{\text{gaz}}(S, V, n)$. On a donc $dU \simeq dU_{\text{gaz}} = TdS - pdV + \mu dn$.

Notons que si on considère la résistance, elle reçoit un travail électrique qui ne fait pas intervenir de variation d'une de ces variables d'état. On peut en revanche sans ambiguïté appliquer le premier principe à la résistance.

- Écoulement d'un gaz dans un gazoduc, ou dans une tuyère, avec variation d'énergie cinétique du gaz non négligeable et frottements contre les parois. On a :
 - $dh = Tds + vdp$ (2nd identité, conséquence directe de la première et de la définition de h).
 - $de_c + dh = w_i + q$ (1^{er} principe pour un écoulement). Ici $w_i = 0$ car pas de parties mobiles, et $q = 0$ si on néglige tout transfert thermique.

Cet exemple est détaillé dans la fiche sur le 1^{er} principe pour un système ouvert, où en particulier nous montrons qu'il est nécessaire d'utiliser une troisième équation qui est l'expression de l'entropie créée, $T\delta s_c = |\delta w_{\text{frottements}}|$.

- On pourrait encore donner d'autres exemples : système avec tension de surface, milieu diélectrique, milieu magnétique, etc.

I.3 Démonstration : deuxième méthode

Travail des forces de pression uniquement

On considère un système fermé, dans le cas particulier d'une évolution réversible entre deux états A et B infinitésimalement proches, avec uniquement un travail des forces de pression et sans variation d'énergie potentielle et cinétique.

On a $\delta W = -p_{\text{ext}}dV = -pdV$ ($p = p_{\text{ext}}$ car réversible), et $dS = \delta S_e + \delta S_c = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{\delta Q}{T}$ ($\delta S_c = 0$ et $T = T_{\text{ext}}$ car réversible).

Le premier principe donne donc $dU = \delta W + \delta Q = -pdV + TdS$.

Ensuite, on constate que ceci est valable entre les états A et B. Mais dU , dV et dS ne dépendent pas du chemin suivi entre ces deux états : ils valent toujours la même chose. T et p eux peuvent avoir varié de dT et dp , mais comme on garde une égalité à l'ordre 1, peu importe.

On a donc, pour toute évolution entre A et B : $dU = -pdV + TdS$.

Soulignons bien que la première identité $dU = -pdV + TdS$ et le premier principe $dU = \delta Q - p_{\text{ext}}dV$ sont toujours valables, mais les membres de droite ne s'identifient terme à terme que dans le cas d'une transformation réversible (ou seulement mécaniquement réversible : il suffit que $p = p_{\text{ext}}$). Voir [1] pp. 75-76 pour le cas général.

Travail des forces de pression uniquement, avec variation d'énergie potentielle ou cinétique

L'identité $dU = TdS - pdV$ donne la variation de l'énergie interne du système. Cette énergie interne est la somme de l'énergie cinétique microscopique et potentielle d'interaction entre les constituants du système. Elle ne dépend donc pas de la vitesse d'ensemble du système, ni de son énergie potentielle dans un champ extérieur (de son altitude par exemple). L'identité est donc valable indépendamment de la présence ou non de variations d'énergie cinétique ou potentielle.

Une dernière remarque : S'il y a variation d'énergie potentielle et cinétique sur un chemin réversible, alors on a $dU = -pdV + TdS$, et aussi via le premier principe écrit pour une évolution réversible : $dE_c + dE_p + dU = -pdV + TdS$. On en déduit que $dE_c + dE_p = 0$. Ceci implique que pour une évolution réversible, dans la variation d'énergie totale $U + E_p + E_c$ les variations de l'énergie interne U et de $E_c + E_p$ sont nécessairement découplées. Cela se comprend, car il faut qu'il y ait équilibre à tout instant et en particulier équilibre mécanique, donc $dE_c + dE_p = 0$ (rappelons que E_p, E_c sont les mêmes que ceux qui seraient définis en mécanique).

Quantité de matière n variable

Nous savons par la première méthode de démonstration que si $U = U(S, V, n)$ et que n varie, alors il y a un terme en μdn dans la variation de U . Comment le voir ici ?

Il faut simplement rappeler que le premier principe $dU = \delta W + \delta Q$ est valable pour un système fermé, donc de composition n fixe. Dans le cas d'un système ouvert on peut montrer que le système reçoit un travail chimique $\delta W_\chi = \mu_{\text{ext}}dn$ (voir [1] p. 62-63), ce qui permet de retrouver les résultats de la méthode 1.

Composition variable (système siège de réactions chimiques ou changements d'état)

Voyons ce qu'il se passe avec la méthode "premier principe". Celui-ci indique que :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ &= -pdV + T\delta S_e. \end{aligned} \tag{4}$$

Pour écrire la seconde ligne nous avons supposé que $p = p_{\text{ext}}$ (transformation réversible mécaniquement), que $T = T_{\text{ext}}$ (réversible thermiquement), et que seul les travaux des forces de pression interviennent (pas de travail électrique par exemple). Il n'y a pas de travail chimique comme dans le cas du système ouvert à n variable, car il n'y a pas ici d'échange de matière avec le milieu extérieur. En utilisant $\delta S_e = dS - \delta S_c$, on obtient donc :

$$dU = -pdV + TdS - T\delta S_c. \tag{5}$$

Vue nos hypothèses, l'entropie créée est due uniquement à l'irréversibilité de la réaction chimique. Pour avoir la forme habituelle il faudrait supposer $\delta S_c = 0$. Mais voyons ce que donne la seconde méthode. Cette fois $U = U(S, V, n_1, \dots, n_P) = U(S, V, \xi)$ avec ξ l'avancement de la réaction. On a donc

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, \xi} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S, V} d\xi \\ &= TdS - pdV + \Delta_r U d\xi, \end{aligned} \tag{6}$$

où on a défini T et p comme d'habitude, et où $\Delta_r U \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V}$.

L'identification avec la forme précédente montre que $\Delta_r U d\xi = -T \delta S_c$. On ne peut donc pas supposer la réaction réversible si on veut qu'elle ait lieu.

La méthode avec le premier principe ne permet donc pas d'aboutir à la première identité, et pour y parvenir il faut passer par la première méthode (différentielle de U).

Travail autre que celui des forces de pression

La présence d'un travail autre que celui des forces de pression, $\delta W' = f dl$ pour un ressort, $\delta W' = v dq$, $\delta W' = Ri^2 dt$, etc., change évidemment la démonstration car ce travail apparaît dans l'énoncé du premier principe. Il faut alors raisonner au cas par cas comme effectué dans les exemples de la partie précédente.

I.4 Bilan : ces démonstrations reflètent deux axiomatisations de la théorie thermodynamique

La première méthode a l'avantage d'être directe et claire, est moins sujette à débat que la seconde. Surtout, elle met en lumière un des points clés de la construction de la théorie de la thermodynamique : le moment où l'on définit ce qu'est la température.

On peut prolonger l'exposé de cette méthode 1 par une démonstration de l'expression $\delta S_e = \delta Q / T_{\text{ext}}$ pour l'entropie échangée. En effet, il suffit de considérer une évolution réversible, pour laquelle le premier principe indique

$$dU = -p_{\text{ext}} dV + \delta Q = -p dV + \delta Q_{\text{rev}}, \quad (7)$$

et de comparer ceci à la première identité $dU = -p dV + T dS$. On en déduit (tout ceci étant dans le cas réversible nous le rappelons en indice) :

$$(dS)_{\text{rév}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_{\text{ext}}}. \quad (8)$$

Dans cette axiomatisation, le second principe a permis de postuler l'existence de S grandeur d'état (et donc l'écriture $U = U(S, V, n)$) avec U fonction croissante de S et l'expression $dS = \delta S_e + \delta S_c$ où δS_e est un terme d'échange (nul si le système est isolé) et δS_c un terme de création (strictement positif et nul si l'évolution est réversible). On a donc démontré ici l'expression du terme d'échange dans le cas réversible. Pour une évolution quelconque, ce terme d'échange est toujours présent et s'écrit donc :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}. \quad (9)$$

(On prend T_{ext} pour généraliser l'expression car dans le cas général, T n'est pas toujours définie et, de plus, c'est ceci qui permet de retrouver les résultats de Carnot.) (Et il existe probablement d'autres démonstrations, qui partent d'une formulation différente du second principe.)

D'un autre côté, si l'on passe par la seconde démonstration de la première identité, la définition de la température est en fait passée sous silence : c'est par l'écriture $\delta S_e = \delta Q / T_{\text{ext}}$ de l'entropie échangée que la température thermodynamique est définie (voir construction du second principe à partir du théorème de Carnot sur les machines dithermes dans une autre fiche).

Références

[1] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. Thermodynamique. Hermann, 2007.