

<http://o.castera.free.fr/>  
o.castera@free.fr

---

---

# Thermodynamique

---

---

Olivier Castéra

Le 27 août 2024



# Table des matières

Chapitre 1. Les gaz parfaits	1
A L'expérience de Joule Gay-Lussac	1
B L'expérience de Charles	2
C L'échelle des températures absolues	2
Chapitre 2. Premier principe de la thermodynamique	3
A Principe d'équivalence	3
B Cycle de transformation	4
C Energie interne	5
D Expérience de Joule Gay-Lussac	6
Chapitre 3. Second principe de la thermodynamique	7
A Introduction	7
B Description du cycle de Carnot	8
C Étude du cycle de Carnot	10
D Énoncé du second principe de la thermodynamique	11
Chapitre 4. L'échelle des températures thermodynamique	13
A Rendement thermodynamique	13
A.1 Cas du cycle moteur	13
A.2 Cas du cycle pompe à chaleur ou réfrigérateur	14
B Nouvelle échelle des températures	16
C Inégalité de Clausius	19
Chapitre 5. Une nouvelle fonction des variables d'état	21
A Relation de Clausius	21
B Cas des transformations réversibles	23
C Cas des transformations irréversibles	24
D Accroissement d'entropie d'un système isolé	25
Chapitre 6. Annexes	27
A Différentielle d'une fonction d'une variable	27
B Différentielle d'une fonction de deux variables	29
C Conditions d'obtention d'une différentielle	29
C.1 Cas des fonctions de deux variables	29
C.2 Cas des fonctions de trois variables	32
C.3 Facteur intégrant	32



# Chapitre 1

## LES GAZ PARFAITS

On considère un gaz dans une enceinte. Il est caractérisé par quatre variables, sa pression  $p$ , son volume  $V$ , sa température  $\theta$ , et son nombre de moles  $n$ . Les trois variables  $p, V, \theta$  sont appelées *variables d'état* car elles caractérisent l'état du gaz, contrairement à  $n$ . Si l'on fixe trois de ces quatre variables, alors la quatrième n'a qu'une valeur possible. Par conséquent il existe une fonction qui lie ces quatre variables :

$$f(n, p, V, \theta)$$

où  $\theta$  est la température en degrés Celsius, dont le zéro est fixé arbitrairement à la température de la glace fondante. Cette liberté de positionner le zéro des températures nous servira pour simplifier l'expression de  $f$ . Si l'on double le nombre de moles, alors à pression et température constantes, le volume est multiplié par deux. Par conséquent :

$$V = n g(p, \theta)$$

où  $g$  est une nouvelle fonction qu'il reste à définir.

REMARQUE .1. En thermodynamique on a l'habitude de préciser que les variables sont « d'état », mais ces variables ne sont pas autre chose que les variables que l'on rencontre habituellement en mathématique. De même, les fonctions des variables d'état, aussi appelées fonctions d'état, comme par exemple ici  $f$  ou  $g$ , ne sont pas autre chose que des fonctions mathématiques.

---

### A L'expérience de Joule Gay-Lussac

Elle montre que pour  $n$  moles de gaz, si l'on multiplie par deux le volume, la pression est divisée par deux et la température reste à très peu près constante. On a donc :

$$V = \frac{n}{p} h(\theta)$$

où  $h$  est une nouvelle fonction qu'il reste à définir. On dit d'un gaz qui suit exactement cette loi, qu'il obéit à la *première loi de Joule*.

## B L'expérience de Charles

Elle montre que si l'on chauffe  $n$  moles de gaz à volume constant, la pression est une fonction quasi affine de la température,

$$p = \frac{n}{V} h(\theta)$$

$$p = \frac{nR}{V} \theta + b$$

qui est l'expression de la fonction  $f$  cherchée. Un gaz qui suit cette loi est appelé *gaz parfait*,  $R$  est appelée *constante des gaz parfaits*.

Nous aurions pu, de façon équivalente, utiliser l'expérience de Boyle Mariotte qui montre que pour  $n$  moles de gaz, le produit  $pV$  est une fonction quasi affine de la température.

## C L'échelle des températures absolues

On se sert maintenant du fait que le zéro de l'échelle Celsius est arbitraire pour rendre la fonction linéaire (passant par zéro) :

$$p = \frac{nR}{V} \left( \theta + \frac{Vb}{nR} \right)$$

On trouve les valeurs expérimentales suivantes :

$$R = 8,314\ 472\ \text{J/mol/}^\circ\text{C}$$

$$V = 22,414\ \text{L/mol à } 0\ ^\circ\text{C et à } 101\ 325\ \text{Pa}$$

si bien que

$$\begin{aligned} \frac{Vb}{nR} &= \frac{pV}{nR} - \theta \\ &= \frac{101\ 325 \times 22,414 \times 10^{-3}}{1 \times 8,314\ 472} \\ &= 273,15\ ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Si l'on pose

$$T = \theta + 273.15$$

nous avons :

$$pV = nRT$$

C'est l'*équation d'état des gaz parfaits* où  $T$  est mesurée en Kelvin (K). On constate expérimentalement, qu'à mesure que la pression et la température diminuent, le comportement de tous les gaz réels se rapproche de celui d'un gaz parfait. Les variables  $p, V, n$  et la constante  $R$  étant toujours positives, la température Kelvin l'est aussi. Par conséquent, dans le cadre de la thermodynamique classique, il ne peut exister de température inférieure à zéro K, soit  $-273,15\ ^\circ\text{C}$ , appelé zéro absolu. L'échelle des températures Kelvin est alors appelée *échelle des températures absolues*.

## Chapitre 2

# PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

---

### A Principe d'équivalence

Joule fit l'expérience suivante : dans un calorimètre à eau à température ambiante, on plonge un axe muni de palettes mis en rotation par la chute de poids. Le système étudié est l'eau du calorimètre, l'extérieur au système est aussi appelé milieu ambiant. L'extérieur fournit donc de l'énergie mécanique au système étudié, et l'on constate que la température du système augmente. En revenant à la température ambiante, l'eau retrocède l'intégralité de cette énergie au milieu ambiant par transfert thermique.

L'eau a subi un cycle, elle est revenue dans son état initial. Elle a reçu de l'énergie sous forme ordonnée, et restitué cette énergie sous forme désordonnée.

En thermodynamique les termes « travail » et « chaleur » désignent des *transferts* d'énergie entre le système et le milieu extérieur, sous forme ordonnée pour le premier et sous forme désordonnée pour le second. Chaleur et travail étant tous les deux des transferts, nous pouvons les additionner et les soustraire.

Ce ne sont pas des quantités d'énergie contenues dans le système, ce sont des quantités d'énergie échangées, qui n'existent que lors d'un changement d'état du système. À propos de travail ou de chaleur, parler d'échange, de transfert, de production, de fourniture est un abus de langage. On échange, on transfère ou on fournit de l'énergie sous une certaine forme, mécanique ou thermique. On n'échange pas un transfert, on ne transfère pas un transfert, etc.

On ne parlera donc plus de « chaleur contenue dans un corps » (e.g. : ce manteau garde la chaleur), comme c'était le cas aux débuts de la thermodynamique, mais d'énergie thermique.

À partir de l'expérience de Joule on énonce le principe suivant.

AXIOME A.1. *Principe d'équivalence*

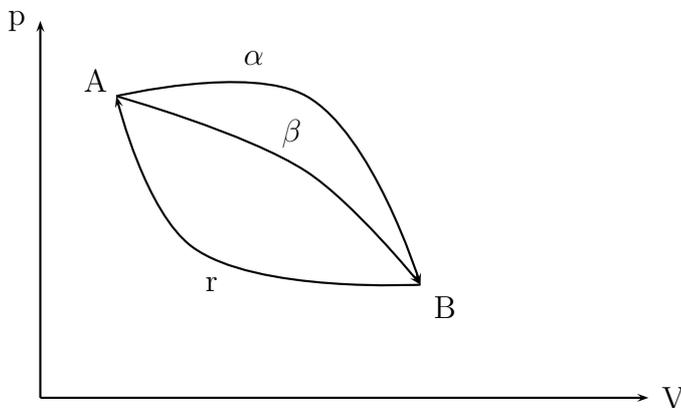
Lorsqu'un système suit un cycle de transformations, la somme algébrique du travail  $W$  (Work) et de la chaleur  $Q$  est nulle :

$$(W + Q)_{\text{cycle}} = 0$$

Ce principe ne peut avoir de validité générale que s'il s'applique également aux cycles pour lesquels l'extérieur fournit de l'énergie thermique au système, et le système restitue l'intégralité de cette énergie, dont une partie sous forme mécanique. Hirn a montré que le principe d'équivalence est satisfait par des machines à vapeur produisant de l'énergie mécanique.

## B Cycle de transformation

Considérons un cycle passant par deux états d'équilibres distincts,  $A$  et  $B$ . Ce cycle est constitué d'une transformation  $\alpha$ , réversible ou non, pour aller de  $A$  à  $B$ , et d'une transformation retour  $r$ , réversible ou non, pour aller de  $B$  à  $A$ . Les états intermédiaires ne sont pas nécessairement des états d'équilibre. Supposons qu'il existe une autre transformation, notée  $\beta$ , pour aller de  $A$  à  $B$ . Représentons ce cycle dans le diagramme de Clapeyron :



Appliquons le principe d'équivalence aux deux autres cycles possibles :

$$W_{\alpha} + Q_{\alpha} + W_r + Q_r = 0$$

$$W_{\beta} + Q_{\beta} + W_r + Q_r = 0$$

Par conséquent :

$$W_{\alpha} + Q_{\alpha} = W_{\beta} + Q_{\beta}$$

THÉORÈME B.1. *Lorsqu'il existe plusieurs transformations pour faire passer un système d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre, la somme  $W + Q$  est indépendante de la transformation suivie et ne dépend que de l'état initial et de l'état final.*

## C Energie interne

La somme  $W + Q$  ne dépendant que des états final et initial, nous pouvons l'écrire sous la forme d'une fonction des variables de ces états. Soit une transformation allant de  $A$  à  $B$ , alors :

$$(W + Q)_{AB} = f(p_A, V_A, T_A; p_B, V_B, T_B)$$

Considérons un état d'équilibre arbitraire  $C$ , d'après le théorème B.1,  $W + Q$  ne dépendant pas du chemin suivi, faisons le passer par  $C$  :

$$(W + Q)_{AB} = (W + Q)_{AC} + (W + Q)_{CB}$$

Or, d'après le principe d'équivalence, pour n'importe quel cycle  $BCCB$ , nous avons :

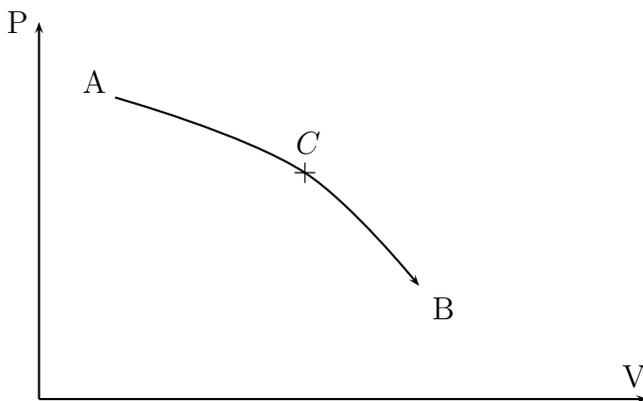
$$(W + Q)_{BCCB} = 0$$

$$(W + Q)_{BC} + (W + Q)_{CB} = 0$$

$$(W + Q)_{BC} = -(W + Q)_{CB}$$

si bien que

$$(W + Q)_{AB} = (W + Q)_{AC} - (W + Q)_{BC}$$



Cela implique :

$$f(p_A, V_A, T_A; p_B, V_B, T_B) = f(p_A, V_A, T_A; p_C, V_C, T_C) - f(p_B, V_B, T_B; p_C, V_C, T_C)$$

Convenons de choisir  $C$  comme état de référence. Les coordonnées  $(p_C, V_C, T_C)$  étant alors des constantes déterminées une fois pour toutes, nous définissons  $U$  par :

$$f(p_A, V_A, T_A; p_C, V_C, T_C) = -U_A(p_A, V_A, T_A)$$

où le signe négatif n'est qu'une affaire de convention, et où la fonction  $U$  ne dépend plus que des variables de l'état  $A$ . De même :

$$f(p_B, V_B, T_B; p_C, V_C, T_C) = -U_B(p_B, V_B, T_B)$$

Ce qui revient à définir  $U$  par :

$$f(p_A, V_A, T_A; p_B, V_B, T_B) = U_B(p_B, V_B, T_B) - U_A(p_A, V_A, T_A)$$

$$(W + Q)_{AB} = U_B(p_B, V_B, T_B) - U_A(p_A, V_A, T_A)$$

DÉFINITION C.1. La fonction des variables d'état  $U(p, V, T)$ , appelée énergie interne, est telle que :

$$U_B - U_A \triangleq (W + Q)_{AB}$$

Nous pouvons énoncer le *premier principe de la thermodynamique* :

*La variation d'énergie interne est égale à la somme algébrique du travail et de la chaleur échangés avec l'extérieur.*

Lorsqu'il n'y a pas d'échange, le système est *isolé* et son énergie interne se conserve. L'énergie interne est une fonction des variables d'état signifie que si vous connaissez les variables qui définissent l'état du gaz,  $p$ ,  $V$  et  $\theta$ , vous pouvez calculer l'énergie interne de ce gaz dans cet état (le nombre  $n$  de moles est donné par l'équation d'état du gaz). En revanche ce calcul est impossible pour le travail ou la chaleur, qui sont des transferts d'énergie entre deux états.

Après un cycle les variables d'état du gaz reviennent à leurs valeurs de départ. Toute fonction des variables d'état retrouve sa valeur de début de cycle, sa variation lors d'un cycle est nulle :

$$\forall f, \Delta f_{cycle}(p, V, T) = 0$$

La variation d'énergie interne est donc nulle pour tout cycle :

$$\Delta U_{cycle} = 0 \tag{1}$$

## D Expérience de Joule Gay-Lussac

En 1843, Joule reprend une expérience imaginée en 1806 par Gay-Lussac. Deux réservoirs de même volume sont reliés par un robinet. Du gaz sous pression est confiné dans le premier réservoir, et le vide est fait dans le second. L'ensemble est placé dans une cuve d'eau dont on mesure la température. Lorsque l'on ouvre le robinet, le gaz voit son volume multiplié par deux tandis que sa pression est divisée par deux. Bien que les parois des réservoirs soient diathermanes (la chaleur est possible, elles laissent passer l'énergie thermique), aucune variation de température de l'eau de la cuve n'est observée. Intéressante en principe, cette expérience n'a aucune valeur pratique. La capacité calorifique du calorimètre étant mille fois supérieure à celle du gaz, même une variation importante de température du gaz n'aurait pu être décelée. En 1865, Hirn reprit le principe de cette expérience, et mesura un léger refroidissement pour tous les gaz réels. On considère que pour un gaz parfait, cette variation est strictement nulle, et qu'il n'y a donc aucun transfert d'énergie thermique entre le gaz et l'eau. De plus, il n'y a pas de travail entre le gaz et l'extérieur. Pour cette expérience et pour un gaz parfait, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q \\ &= 0 \end{aligned}$$

Le volume et la pression du gaz ayant varié, on en déduit que l'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de sa température,

$$U = U(T)$$

si bien que pour toute transformation *isotherme* d'un gaz parfait  $\Delta U = 0$ .

## Chapitre 3

# SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

---

## A Introduction

Dans son mémoire de 1824<sup>1</sup>, Sadi Carnot considère le cycle moteur réversible d'une machine thermique à circuit fermé.

### DÉFINITION A.1. Cycle

Lorsqu'un système initialement dans un état d'équilibre, subit un certain nombre de transformations successives, et lorsqu'à la fin de ces transformations il se retrouve dans un état d'équilibre final identique à l'état initial (mêmes valeurs de pression, volume, température, etc.) nous disons que le système a décrit un cycle.

Dans le cas présent, le système en question est formé d'un piston, d'un cylindre, et d'un gaz, par exemple de la vapeur d'eau.

### DÉFINITION A.2. Machine thermique

Une machine thermique est une machine, soit destinée à produire de l'énergie mécanique (moteurs thermiques), soit à créer un transfert thermique d'une source froide vers une source chaude (pompes à chaleur).

Dans les machines thermiques à circuit fermé, le fluide et la machine décrivent un cycle. En revanche, lorsque le circuit est ouvert seule la machine décrit un cycle, le fluide est remplacé par un nouveau fluide frais à chaque début de cycle.

### DÉFINITION A.3. Transformation réversible

Une transformation est réversible s'il est possible de réaliser exactement, pour le système et pour le milieu extérieur, la transformation inverse.

---

1. Sadi Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, Bachelier libraire, 1824

## B Description du cycle de Carnot

Le cycle de Carnot comporte 4 temps. Le gaz dans le cylindre échange de l'énergie thermique avec deux sources d'énergie thermique de températures supposées fixes, appelées source chaude et source froide.

- Avant le début du cycle

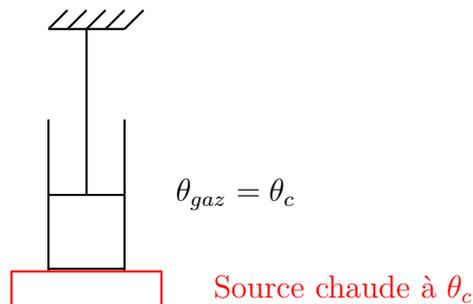


FIG. 1 – Avant le début du cycle

Avant de commencer le cycle moteur, le gaz dans le cylindre est en équilibre thermique avec la source chaude à la température  $\theta_c$ , le symbole  $\theta$  désignant des températures exprimées en degrés Celsius.

- 1<sup>er</sup> temps : *Détente adiabatique* (on retire la source chaude)

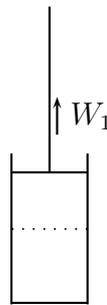


FIG. 2 – 1<sup>er</sup> temps

Pour chacun des quatre temps, le piston est supposé se déplacer très lentement et sans frottement afin que les transformations soient réversibles. On laisse le gaz se détendre en poussant le piston vers le haut. Le travail  $W_1$  permet par exemple au piston d'élever une charge. En se détendant, le gaz atteint la température  $\theta_f$  de la source froide. Le premier principe de la thermodynamique énonce la conservation de l'énergie :

$$\Delta U = W + Q$$

La détente étant adiabatique,  $Q_1 = 0$  :

$$\Delta U = W_1$$

L'expérience de Joule Gay-Lussac montre que l'énergie interne d'un gaz ne dépend quasiment que de sa température, le travail n'est alors fonction que de la variation de température de  $\theta_c$  à  $\theta_f$  :

$$W_1 = U(\theta_f) - U(\theta_c)$$

CHAPTER 3. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

- 2<sup>e</sup> temps : *Compression isotherme à la température  $\theta_f$*  (on met la source froide)

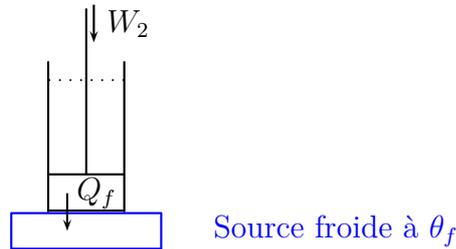


FIG. 3 – 2<sup>e</sup> temps

La transformation étant isotherme,

$$\begin{aligned}\Delta U(\theta) &= 0 \\ W_2 &= -Q_f\end{aligned}$$

L'énergie mécanique fournie au gaz est perdue presque intégralement par transfert thermique dans la source froide.

- 3<sup>e</sup> temps : *Compression adiabatique* (on retire la source froide)

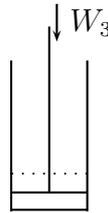


FIG. 4 – 3<sup>e</sup> temps

On continue à fournir de l'énergie mécanique au gaz de sorte que sa température atteigne la température  $\theta_c$  de la source chaude. La compression étant adiabatique, le travail est ici aussi fonction uniquement de la variation de température de  $\theta_f$  à  $\theta_c$  :

$$\begin{aligned}W_3 &= U(\theta_c) - U(\theta_f) \\ &= -W_1\end{aligned}$$

- 4<sup>e</sup> temps : *Détente isotherme à la température  $\theta_c$*  (on remet la source chaude)

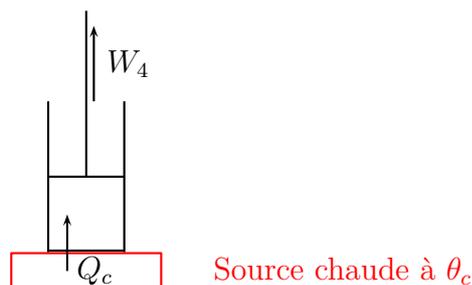


FIG. 5 – 4<sup>e</sup> temps

La température du gaz étant quasi constante, son énergie interne ne varie pas.

$$\begin{aligned}\Delta U(\theta) &= 0 \\ W_4 &= -Q_c\end{aligned}$$

L'énergie mécanique fournie par le gaz est issue intégralement du transfert thermique de la source chaude vers le gaz. Nous sommes revenu au début du cycle, un autre cycle peut commencer.

## C Étude du cycle de Carnot

Sadi Carnot a créé un modèle théorique des machines à vapeur de son époque. Les transferts thermiques ne doivent avoir lieu qu'avec la source chaude (chaudière) et la source froide (l'atmosphère), c'est pourquoi les temps 1 et 3 sont adiabatiques. Les temps 2 et 4 se font en contact avec les sources froide et chaude, donc à leurs températures respectives. Comment est-on sûr que ce cycle est optimal ? Citons Sadi Carnot :

« Puisque tout rétablissement d'équilibre dans le calorique peut être la cause de la production de la puissance motrice, tout rétablissement d'équilibre qui se fera sans production de cette puissance devra être considéré comme une véritable perte : or, pour peu qu'on y réfléchisse, on s'apercevra que tout changement de température qui n'est pas dû à un changement de volume des corps ne peut être qu'un rétablissement inutile d'équilibre dans le calorique. La condition nécessaire du maximum est donc *qu'il ne se fasse dans les corps employés à réaliser la puissance motrice de la chaleur aucun changement de température qui ne soit dû à un changement de volume...* Tout changement de température qui n'est pas dû à un changement de volume ou à une action chimique (action que provisoirement nous supposons ne pas se rencontrer ici) est nécessairement dû au passage direct du calorique d'un corps plus ou moins échauffé à un corps plus froid. Ce passage a lieu principalement au contact de corps de températures diverses : aussi un pareil contact doit-il être évité autant que possible. »

Autrement dit, dans les machines thermiques, seul le changement de volume crée le travail, et la chaleur doit créer ce changement de volume et non équilibrer inutilement les températures (ce que l'on pourrait d'ailleurs faire en mettant directement les sources en contact). Les temps 1 et 3 servent donc à amener le gaz à la température des sources, avant de le mettre en contact avec elles.

Le travail total est tel que :

$$\begin{aligned}W_T &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= W_2 + W_4\end{aligned}$$

Sur un cycle, un excédent d'énergie mécanique est fourni par la machine thermique. Voici les explications de Sadi Carnot :

« Dans ces diverses opérations, le piston éprouve un effort plus ou moins grand de la part de l'air renfermé dans le cylindre ; la force élastique de cet air varie, tant à cause des changements de volume que des changements de température ; mais l'on doit remarquer qu'à volume égale, c'est-à-dire pour des positions semblables du piston, la température se trouve plus élevée pendant les mouvements de dilatation que pendant les mouvements de compression. Pendant les premiers, la force élastique de l'air se trouve donc plus grande et par conséquent la quantité de puissance motrice produite par les mouvements de dilatation est plus considérable que celle qui

### CHAPTER 3. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

est consommée pour produire les mouvemens de compression. Ainsi l'on obtiendra un excédant de puissance motrice, excédant dont on pourra disposer pour des usages quelconques. »

Le temps 2 consomme donc moins d'énergie mécanique que ne fournit le temps 4 :

$$|W_2| < |W_4|$$

si bien que :

$$W_T \neq 0$$

Un transfert thermique n'ayant lieu que s'il y a une différence de température, on peut se demander comment peut-il y avoir transfert thermique pendant les temps 2 et 4, le gaz et la source étant à la même température. Sadi Carnot répond :

« On s'étonnera peut-être ici que le corps  $B$  (source froide) se trouvant à la même température que la vapeur puisse la condenser : sans doute cela n'est pas rigoureusement possible ; mais la plus petite différence de température déterminera la condensation, ce qui suffit à établir la justesse de notre raisonnement. »

Les transformations étant réversibles, elles sont *entre autres* (mais pas seulement) infiniment lentes c'est-à-dire quasi statiques, les températures diffèrent d'un infiniment petit du premier ordre.

---

## D Énoncé du second principe de la thermodynamique

Citons Sadi Carnot :

« La production de la puissance motrice est donc due, dans les machines à vapeur, non à une consommation réelle du calorique, *mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid*, c'est-à-dire à son rétablissement d'équilibre, équilibre supposé rompu par quelque cause que ce soit, par une action chimique, telle que la combustion, ou par toute autre. Nous verrons bientôt que ce principe est applicable à toute machine mise en mouvement par la chaleur. D'après ce principe, il ne suffit pas, pour donner naissance à la puissance motrice, de produire de la chaleur : encore faut-il se procurer du froid ; sans lui la chaleur serait inutile. »

La première phrase est donc un principe, que l'on peut énoncer de façon plus moderne :

AXIOME D.1. *Une machine décrivant un cycle ne peut fournir de l'énergie mécanique que si elle reçoit de l'énergie thermique d'une source chaude, et en cède à une source froide.*

La dernière phrase du § cité est le même principe énoncé différemment. Curieusement cet énoncé est attribué à Lord Kelvin en 1852 :

AXIOME D.2. *Énoncé selon Lord Kelvin*  
*Une machine décrivant un cycle et étant en contact avec une seule source, ne peut fournir de l'énergie mécanique.*

Il existe enfin une troisième formulation équivalente, énoncée en 1850 par Clausius : [... ] *la chaleur, qui tend toujours à équilibrer les différences de température qui existent et, par*

### CHAPTER 3. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

*suite, à passer des corps chauds aux corps froids.* Autrement dit, la chaleur ne se fait jamais spontanément d'un corps froid vers un corps chaud. On peut énoncer l'axiome suivant :

*AXIOME D.3. Énoncé selon Clausius*

*Une machine isolée décrivant un cycle ne peut transférer de l'énergie thermique d'une source froide vers une source chaude.*

On peut montrer facilement que ces trois axiomes sont équivalents. Il suffit pour cela de vérifier que si n'importe lequel d'entre eux est supposé faux, alors les deux autres axiomes sont faux également (modus tollens).

## Chapitre 4

# L'ÉCHELLE DES TEMPÉRATURES THERMODYNAMIQUE

---

### A Rendement thermodynamique

---

#### A.1 Cas du cycle moteur

DÉFINITION A.1. Rendement thermodynamique

Le rendement c'est le rapport de notre gain sur notre dépense.

Le système étudié étant le gaz, pour nous, extérieur au système, notre gain c'est l'énergie mécanique fournie par la machine thermique, et notre dépense c'est le transfert d'énergie thermique de la source chaude vers la source froide, les quantités étant prises positives :

$$\eta = \frac{|W_T|}{|Q_c|}$$

Quelle que soit la convention de signe,  $W_T$  et  $Q_c$  sont de signes contraires, donc :

$$\eta = -\frac{W_T}{Q_c}$$

Dans le cas d'un fonctionnement en pompe à chaleur ou en réfrigérateur, nous parlerons *d'efficacité thermodynamique* plutôt que de rendement, car nous pouvons obtenir des valeurs supérieures à 1. Cela est dû au fait que l'énergie mécanique fournie à ces machines sert à créer un transfert thermique, et non à créer directement de l'énergie thermique.

## A.2 Cas du cycle pompe à chaleur ou réfrigérateur

Notre gain est ici le transfert thermique de la source froide vers la source chaude, par exemple pour chauffer un bâtiment. Notre dépense c'est l'énergie mécanique (plus précisément l'énergie électrique convertie en énergie mécanique par un moteur électrique) fournie à la machine thermique, les quantités étant prises positives :

$$\alpha = \frac{|Q_f|}{|W_T|}$$

Quelle que soit la convention de signe,  $W_T$  et  $Q_f$  sont de signes contraires donc :

$$\alpha = -\frac{Q_f}{W_T}$$

Sadi Carnot fait l'analogie suivante :

« La puissance motrice d'une chute d'eau dépend de sa hauteur et de la quantité du liquide ; la puissance motrice de la chaleur dépend aussi de la quantité de calorique employé, et de ce que l'on pourrait nommer, de ce que nous appellerons en effet la hauteur de sa chute, c'est-à-dire de la différence de température des corps entre lesquels se fait l'échange du calorique. »

Seulement l'analogie est limitée, car contrairement à ce que croyait Sadi Carnot, le calorique (l'énergie interne d'agitation thermique) ne se retrouve pas intégralement dans la source froide mais une partie, et une partie seulement, est transformée en travail. Pour reprendre les termes de Sadi Carnot, il y a bien consommation réelle d'une partie du calorique, que l'on retrouve en puissance motrice. Sa représentation du transfert thermique est incorrecte, mais la notion de rendement est indépendante de cette représentation.

Une machine réversible peut fonctionner comme un moteur :

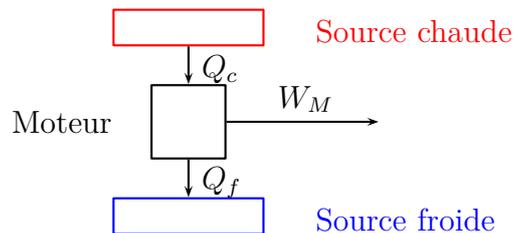


FIG. 1 – Fonctionnement moteur

Sadi Carnot définit la notion de transformation réversible :

« Les opérations que nous venons de décrire eussent pu être faites dans un sens et dans un ordre inverse... Mais si l'on agit de part et d'autre sur la même quantité de vapeur, s'il ne s'est fait aucune perte ni de puissance motrice, ni de calorique,... »

Une machine réversible peut donc aussi fonctionner à l'envers et utiliser de l'énergie mécanique pour effectuer un transfert thermique de la source froide vers la source chaude. Elle peut donc fonctionner comme pompe à chaleur :

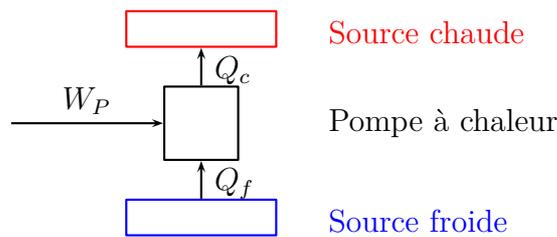


FIG. 2 – Fonctionnement pompe à chaleur

Pour que le système et le milieu extérieur reviennent à leurs états initiaux, la machine réversible doit utiliser exactement l'énergie mécanique qu'elle a fourni en fonctionnement moteur pour transférer l'énergie thermique en fonctionnement pompe à chaleur,  $|W_P| = |W_M|$  :

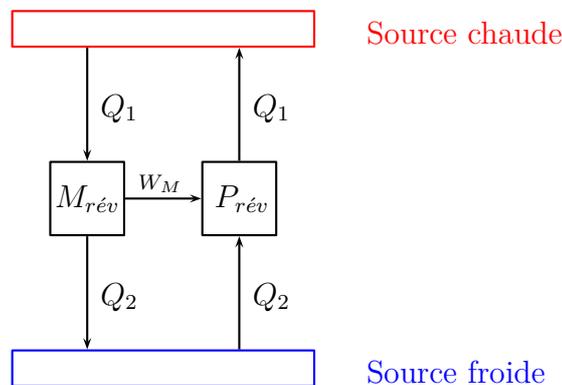


FIG. 3

Deux machines réversibles peuvent-elles avoir deux rendements différents? Citons à nouveau Sadi Carnot :

« [...] s'il était possible, par quelque méthode que ce fût, de faire produire au calorique une quantité de puissance motrice plus grande que nous ne l'avons fait par notre première série d'opérations, il suffirait de distraire une portion de cette puissance motrice pour faire remonter, par la méthode qui vient d'être indiquée, le calorique du corps B au corps A, du réfrigérant au foyer, pour rétablir les choses dans leur état primitif et se mettre par-là en mesure de recommencer une opération entièrement semblable à la première et ainsi de suite : ce serait là, non seulement le mouvement perpétuel, mais une création indéfinie de force motrice... »

Imaginons deux machines réversibles effectuant un cycle moteur entre les mêmes sources. La seconde fournit moins d'énergie mécanique que la première,  $W_{M_2} < W_{M_1}$ . Faisons-la fonctionner comme une pompe à chaleur. Elle n'utilise alors pas toute l'énergie mécanique fournie par l'autre machine pour restituer les sources chaude et froide dans leurs états initiaux. De l'énergie mécanique est créée à partir de rien, et selon Sadi Carnot, ceci est contraire *aux lois de la mécanique et à la saine physique*. En fait, il fait appel au premier principe de la thermodynamique, de conservation de l'énergie, qui à cette date n'est pas encore énoncé. Il conclue :

« On doit conclure que le maximum de puissance motrice résultant de l'emploi de la vapeur est aussi le maximum de puissance motrice réalisable par quelque moyen que ce soit. »

Par conséquent,

$$W_{M_1} = W_{M_2}$$

$$-\frac{W_{M_1}}{Q_1} = -\frac{W_{M_2}}{Q_1}$$

$$\eta_{M_1} = \eta_{M_2}$$

et l'on peut énoncer le théorème suivant :

**THÉORÈME A.1.** *Le rendement est le même pour toutes les machines réversibles fonctionnant entre les deux mêmes sources.*

Une machine réelle irréversible, peut-elle avoir un rendement supérieur à celui d'une machine réversible? Pour Sadi Carnot il va de soit que non, une machine réversible étant une machine parfaite. Nous pouvons maintenant énoncer le théorème de Sadi Carnot :

**THÉORÈME A.2.** *Toutes les machines réversibles fonctionnant entre les deux mêmes sources ont le même rendement, et ce rendement est supérieur à celui de n'importe quelle machine irréversible.*

## B Nouvelle échelle des températures

Le rendement des machines réversibles qui suivent le cycle de Carnot, appelé rendement de Carnot, est donc le rendement maximum possible de toutes les machines thermiques dithermes. Sadi Carnot énonce alors la proposition générale suivante :

« *La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en oeuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique.* »

En effet, ce rendement max n'étant pas fonction de la machine utilisée, il ne peut être fonction que des températures des sources chaude et froide. Le rendement ne doit pas dépendre de l'échelle des températures choisie. En passant par exemple de Celsius à Fahrenheit le rendement doit être le même, par conséquent il doit exister une échelle absolue des températures. Une échelle absolue des températures ayant déjà été trouvée avec la notion de gaz parfait, nous emploierons le terme d'échelle thermodynamique des températures pour les distinguer. On pourra montrer que ces échelles sont confondues.

Nous sommes libre de choisir l'amplitude de l'unité des températures thermodynamiques, car le rendement n'ayant pas de dimension, il est obligatoirement le rapport de deux fonctions des températures. Par exemple, le rapport de deux températures en Celsius ne dépend que de la définition du zéro degré Celsius, mais pas de l'unité elle-même (100 unités entre l'eau qui gèle et l'eau qui bout, à la pression atmosphérique). En effet, on a :

$$\forall \alpha \neq 0, \quad \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{\alpha \times \theta_1}{\alpha \times \theta_2}$$

## CHAPTER 4. L'ÉCHELLE DES TEMPÉRATURES THERMODYNAMIQUE

mais,

$$\forall \beta \neq 0, \quad \frac{\theta_1}{\theta_2} \neq \frac{\theta_1 + \beta}{\theta_2 + \beta}$$

Pour l'échelle thermodynamique des températures, nous choisirons la même amplitude d'unité que celle de l'échelle Celsius.

Nous pouvons simplifier l'expression du rendement en nous servant de la notion d'énergie interne. Nous avons vu que l'énergie interne d'un gaz étant une fonction des variables d'état, sa variation est nulle pour tout cycle. Or l'énergie interne peut varier de deux façons, par travail (transfert d'énergie mécanique) ou chaleur (transfert d'énergie thermique) :

$$\begin{aligned} \Delta U_{cycle} &= 0 \\ W_T + Q_c + Q_f &= 0 \\ W_T &= -Q_c - Q_f \end{aligned}$$

par conséquent pour un cycle moteur

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{W_T}{Q_c} \\ &= \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \\ &= 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \end{aligned}$$

Les transferts thermiques  $Q_f$  et  $Q_c$  étant de signes contraires, on a aussi :

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

Cherchons maintenant l'expression des transferts thermiques en fonction des températures. Nous allons nous servir du fait que pour toute machine réversible, il ne peut y avoir qu'un seul rendement possible entre deux sources, une chaude à  $\theta_1$  et une froide à  $\theta_3$ . On imagine une source intermédiaire, à la température  $\theta_2$ , telle que  $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$ . Soient trois moteurs réversibles,  $A$ ,  $B$ , et  $C$ , fonctionnant entre ces sources (voir figure 4). Si l'on suppose que  $Q_1$  est le même en entrée des moteurs  $A$  et  $C$ , alors il faut que  $Q_3$  soit aussi le même en sortie des moteurs  $B$  et  $C$ . Nous avons vu que dans le cas contraire, en faisant fonctionner  $A$  et  $B$ , ou  $C$ , en pompe à chaleur, nous pourrions créer de l'énergie mécanique à partir de rien.

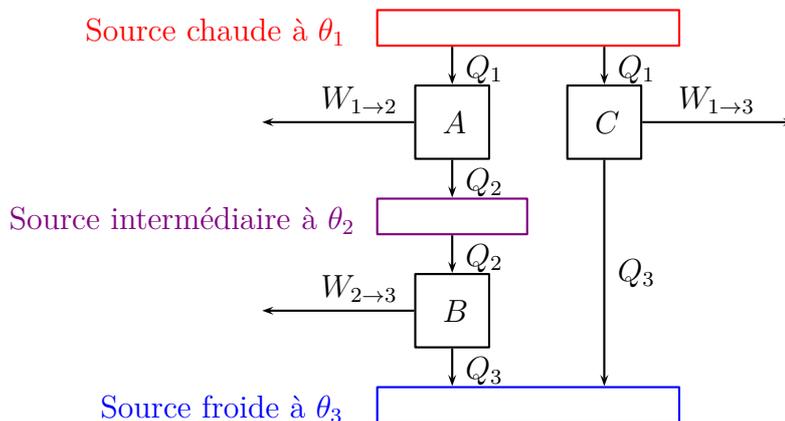


FIG. 4

## CHAPTER 4. L'ÉCHELLE DES TEMPÉRATURES THERMODYNAMIQUE

Le rendement de Carnot n'étant fonction que des températures des sources, on a pour chaque moteur réversible :

$$\begin{aligned}\eta_A &= 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \\ &= 1 - \psi(\theta_1, \theta_2) \\ \eta_B &= 1 - \frac{|Q_3|}{|Q_2|} \\ &= 1 - \psi(\theta_2, \theta_3) \\ \eta_C &= 1 - \frac{|Q_3|}{|Q_1|} \\ &= 1 - \psi(\theta_1, \theta_3)\end{aligned}$$

De plus,

$$\frac{|Q_3|}{|Q_1|} = \frac{|Q_3||Q_2|}{|Q_2||Q_1|}$$

ce qui implique :

$$\psi(\theta_1, \theta_3) = \psi(\theta_1, \theta_2) \times \psi(\theta_2, \theta_3)$$

La température  $\theta_2$  n'est pas présente dans le membre de gauche. Pour qu'elle ne le soit pas non plus dans celui de droite, on pose :

$$\begin{aligned}\psi(\theta_1, \theta_2) &= \frac{F(\theta_1)}{F(\theta_2)} \\ \psi(\theta_2, \theta_3) &= \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_3)}\end{aligned}$$

ainsi  $\theta_2$  disparaîtra du produit  $\psi(\theta_1, \theta_2) \times \psi(\theta_2, \theta_3)$ . Par conséquent,

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{F(\theta_f)}{F(\theta_c)}$$

où l'on rappelle que les températures  $\theta_f$  et  $\theta_c$  des sources sont exprimées en degrés Celsius. Pour conserver l'amplitude des unités Celsius, Lord Kelvin propose la fonction suivante :

$$F(\theta) = \theta + \beta$$

Le rendement max prend alors l'expression suivante :

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \\ &= 1 - \frac{\theta_f + \beta}{\theta_c + \beta} \\ 1 - \eta &= \frac{\theta_f + \beta}{\theta_c + \beta} \\ \theta_c + \beta - \eta\theta_c - \eta\beta &= \theta_f + \beta\end{aligned}$$

soit,

$$\begin{aligned}\eta\beta &= \theta_c - \eta\theta_c - \theta_f \\ \beta &= \frac{\theta_c - \theta_f}{\eta} - \theta_c\end{aligned}$$

Pour trouver la valeur de  $\beta$  on construit une machine quasi réversible puis on calcule son rendement  $\eta$  en mesurant le rapport  $Q_f/Q_c$  lors d'un cycle moteur.

## CHAPTER 4. L'ÉCHELLE DES TEMPÉRATURES THERMODYNAMIQUE

Pour une telle machine fonctionnant entre les températures  $\theta_c = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\theta_f = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ , le rendement max mesuré est de 0,26799. On obtient alors,

$$\beta = \frac{100}{0,26799} - 100$$
$$\beta = 273,15 \text{ }^\circ\text{C}$$

L'échelle des températures thermodynamiques, exprimée en Kelvin (K), est définie par :

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \text{ }^\circ\text{C}$$

Le rendement max s'exprime alors par :

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Le rendement ne pouvant être supérieur à l'unité,  $T_f$  et  $T_c$  doivent toujours être de même signe. Pour  $\theta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ , nous avons  $T = 273,15 \text{ K}$ , les températures thermodynamiques sont donc toujours positives :

$$T(\text{K}) \geq 0$$
$$\theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \text{ }^\circ\text{C} \geq 0$$
$$\theta(^{\circ}\text{C}) \geq -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$$

Donc  $\beta$  est le zéro de l'échelle Celsius exprimé dans l'échelle des températures thermodynamiques, et le zéro de l'échelle des températures thermodynamiques  $T = 0 \text{ K}$ , vaut  $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ .

---

## C Inégalité de Clausius

Nous avons montré que pour un cycle réversible, nous avons l'égalité :

$$1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$
$$\frac{Q_f}{T_f} = -\frac{Q_c}{T_c}$$
$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$$

et pour un cycle irréversible,

$$\eta_{\text{irr}} < \eta_{\text{rév}}$$
$$1 + \frac{Q_f}{Q_c} < 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$\frac{Q_f}{T_f} < -\frac{Q_c}{T_c}$$
$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0$$

On peut énoncer l'inégalité de Clausius :

## CHAPTER 4. L'ÉCHELLE DES TEMPÉRATURES THERMODYNAMIQUE

*Pour tout cycle de machine fonctionnant entre deux sources, la relation suivante est toujours vérifiée*

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$$

*l'égalité ayant lieu pour une machine réversible.*

## Chapitre 5

# UNE NOUVELLE FONCTION DES VARIABLES D'ÉTAT

### A Relation de Clausius

Soit un cycle quelconque avec évolution continue de la température du milieu ambiant, et transfert continu d'énergie thermique. Nous allons montrer que pour les transferts d'énergie (travail et chaleur), on peut remplacer ce cycle par une somme infinie de cycles de Carnot, réversibles ou non. Dans le diagramme  $p = f(V)$  de Clapeyron, représentons ce cycle quelconque, ainsi que  $n$  cycles de Carnot. Les isothermes sont représentées en rouge et les adiabatiques en bleu :

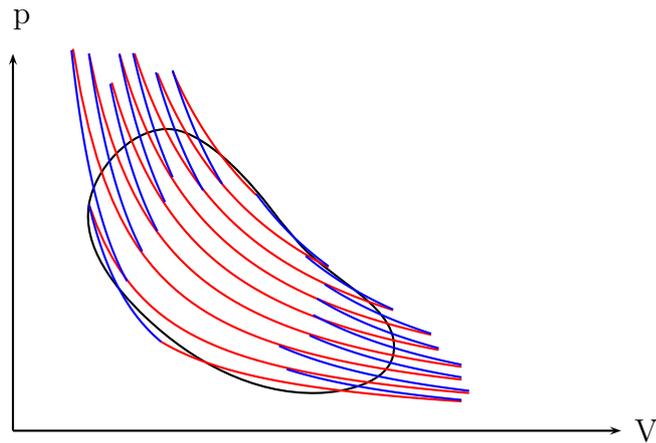


FIG. 1

Le travail a pour expression,

$$W = - \int p_{ext} dV$$

où le signe négatif est dû à la convention choisie d'un système égoïste : lorsque  $dV$  est positif, le gaz fournit de l'énergie mécanique au milieu extérieur, du point de vue du gaz c'est une perte.

## CHAPTER 5. UNE NOUVELLE FONCTION DES VARIABLES D'ÉTAT

Pour toute transformation représentée par une courbe dans le diagramme de Clapeyron, l'énergie mécanique est visualisée par l'aire sous la courbe. Si lors de la transformation le volume croît, de l'énergie mécanique est produite par la machine thermique, et si lors de la transformation le volume décroît, de l'énergie mécanique est consommée par la machine thermique. Pour un cycle on soustrait donc les aires sous chacune des deux courbes qui vont du point de volume minimal au point de volume maximal. L'énergie mécanique produite ou consommée est par conséquent égale à l'aire du cycle. Pour que le cycle quelconque et l'ensemble des cycles de Carnot soient équivalents du point de vue des transferts d'énergie, on trace l'ensemble des cycles de telle sorte que la somme des aires soit égale à l'aire du cycle quelconque. De plus, pour tout cycle la variation d'énergie interne étant nulle,

$$\begin{aligned}\Delta U_{cycle} &= 0 \\ W_T &= -Q_T\end{aligned}$$

Par conséquent, si les transferts d'énergie mécanique sont égaux dans les deux représentations, les transferts thermiques seront aussi égaux.

D'après l'inégalité de Clausius, pour chacun des  $n$  cycles, nous avons :

$$\frac{Q_{j+1}}{T_{j+1}} + \frac{Q_j}{T_j} \leq 0$$

où les températures  $T_j$  sont les températures des  $n + 1$  sources. Si l'on fait la somme sur les  $n$  cycles :

$$\sum_{j=1}^n \left( \frac{Q_{j+1}}{T_{j+1}} + \frac{Q_j}{T_j} \right) \leq 0$$

L'égalité ayant lieu si les  $n$  cycles sont réversibles.

Faisons tendre  $n$  vers l'infini. Pour un cycle infinitésimal  $T_j \approx T_{j+1}$ , et les transferts thermiques  $Q_j$  et  $Q_{j+1}$  étant de signe opposé, nous avons :

$$\frac{Q_{j+1}}{T_{j+1}} + \frac{Q_j}{T_j} = \frac{\delta Q}{T_j}$$

Nous pouvons énoncer la relation de Clausius :

*Pour la somme infini de tous les cycles, c'est-à-dire pour un cycle quelconque,*

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{source}} \leq 0$$

*l'égalité ayant lieu pour un cycle réversible.*  $T_{source}$  est la température de la source avec laquelle le gaz est en contact à chaque instant.

## B Cas des transformations réversibles

Soit un cycle  $ABA$  réversible, allant de  $A$  à  $B$  par le chemin ( $I$ ), puis de  $B$  à  $A$  par le chemin ( $II$ ).

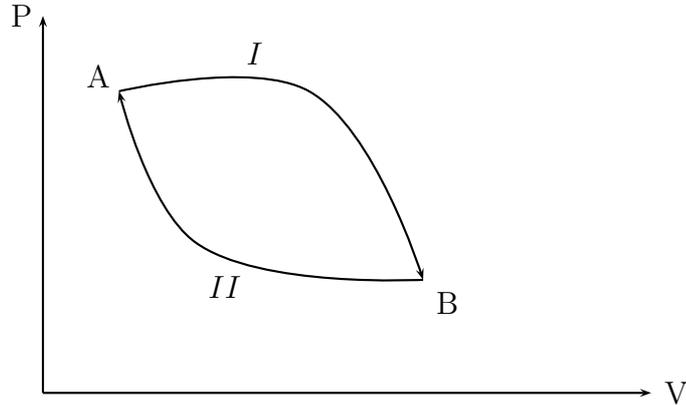


FIG. 2

Nous avons alors :

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} = 0$$

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} + \int_{B(II)}^A \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} = 0$$

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} = - \int_{B(II)}^A \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$$

Le cycle étant réversible, le chemin ( $II$ ) l'est aussi,

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} = \int_{A(II)}^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$$

Pour une transformation réversible,  $\int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$  ne dépend pas du chemin suivi. C'est donc une fonction des variables d'état du système.

$\frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$  est donc une différentielle totale exacte et  $\frac{1}{T_{\text{source}}}$  est un facteur intégrant<sup>1</sup> de  $\delta Q_{\text{rév}}$ . Cette différentielle totale exacte est notée  $dS$ , et l'on a la définition suivante :

DÉFINITION B.1. La fonction des variables d'état  $S$ , appelée entropie, est telle que sa différentielle s'écrit :

$$dS \triangleq \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$$

où  $dS$  est donc toujours prise sur une transformation réversible. Sa variation s'écrit :

$$S_B - S_A \triangleq \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$$

1. Voir en annexes p. 27

$S$  est définie à une constante additive près, mais sa variation  $S_B - S_A$ , notée  $\Delta S$ , est toujours parfaitement déterminée.

Pour un cycle, la variation d'entropie est nulle sans qu'elle soit constamment nulle. Elle est positive si le système reçoit de l'énergie thermique, négative s'il en cède.

## C Cas des transformations irréversibles

Rappelons que l'entropie étant une fonction des variables d'état, sa variation lors d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Elle est donc indépendante du caractère réversible ou non de la transformation. Pour la calculer lors d'une transformation irréversible entre les états  $A$  et  $B$ , on imagine une transformation réversible entre ces deux mêmes états  $A$  et  $B$ . Mais ce n'est pas tout.

Considérons un cycle constitué d'une transformation aller de  $A$  à  $B$  irréversible ( $I$ ), et d'une transformation retour de  $B$  à  $A$  réversible ( $II$ ). D'après la relation de Clausius pour un cycle irréversible :

$$\oint \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} < 0$$

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} + \int_{B(II)}^A \frac{\delta Q_{rév}}{T_{source}} < 0$$

$$\int_{B(II)}^A \frac{\delta Q_{rév}}{T_{source}} < - \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$$

$$- \int_{B(II)}^A \frac{\delta Q_{rév}}{T_{source}} > \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$$

$$\int_A^{B(II)} \frac{\delta Q_{rév}}{T_{source}} > \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$$

$$S_B - S_A > \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$$

qui s'écrit sous forme différentielle :

$$dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$$

Nous avons,

$$S_B - S_A = \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} + \text{un terme positif}$$

Le terme positif tend vers zéro lorsque la transformation se rapproche de la réversibilité. Il mesure donc le degré d'irréversibilité de la transformation. On l'appelle *entropie irréversible* et on le note  $S_i$ .

$\delta Q_{irr}$  étant un échange d'énergie thermique entre le système et les sources, le terme  $\int \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$  est aussi un échange. On l'appelle *entropie d'échange*, et on le note  $S_e$  :

$$S_{e_{A \rightarrow B}} \triangleq \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$$

Avec ces notations, nous avons :

$$\Delta S = S_e + S_i$$

où, quelle que soit la transformation,  $S_i > 0$ .

## D Accroissement d'entropie d'un système isolé

Soit un système isolé,  $\delta Q_{irr} = 0$ , évoluant d'un état initial  $A$  à un état final  $B$  :

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} = 0$$

$$S_e = 0$$

$$\Delta S = S_i$$

L'entropie d'un système isolé augmente avec le temps. L'entropie irréversible est donc créée dans le système, puisqu'il est isolé. L'univers étant un système isolé, Clausius énonce :

*L'énergie de l'univers est constante. L'entropie de l'univers tend vers un maximum.*

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation, le deuxième principe est un principe d'évolution. Le premier principe ne permet pas de décider si une transformation irréversible, donc réelle, est possible ou non. Pour qu'elle le soit, l'entropie du système global (autrement dit de l'univers) doit augmenter.



## Chapitre 6

### ANNEXES

---

#### A Différentielle d'une fonction d'une variable

Soit  $f$  une fonction de la variable  $x$ , dérivable en un point  $x_0$  de son domaine de définition. Pour une variation  $\Delta x$  petite mais finie de la variable  $x$  à partir de  $x_0$ , la fonction  $f$  subit la variation

$$\Delta f = f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)$$

DÉFINITION A.1. Dérivée

La dérivée au point  $(f(x_0), x_0)$  de la fonction  $f$  est définie par :

$$\begin{aligned} f'(x_0) &\triangleq \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x} \end{aligned}$$

REMARQUE A.1.  $f'(x_0)$  est un nombre, c'est le rapport de la hauteur  $f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)$  sur la largeur  $\Delta x$ . C'est donc la tangente de l'angle que fait la tangente à la fonction  $f$  au point  $(f(x_0), x_0)$  avec l'horizontale.

Pour une variation  $\Delta x$  petite mais finie (ce  $\Delta x$  n'est pas le même que celui qui tend vers zéro dans la dérivée)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta f}{\Delta x} &= f'(x_0) + \epsilon(\Delta x) \\ \Delta f &= f'(x_0)\Delta x + \Delta x \epsilon(\Delta x) \end{aligned}$$

où  $\epsilon$  est une fonction de  $\Delta x$  qui tend vers zéro quand  $\Delta x$  tend vers zéro.  $f'(x_0)$  étant un nombre, le premier terme est linéaire en  $\Delta x$ .

Lorsque  $\Delta x$  tend vers zéro (voir schéma 1)

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta f &= f'(x_0) \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta x + \lim_{\Delta x \rightarrow 0} [\Delta x \epsilon(\Delta x)] \\ f(x_0 + dx) - f(x_0) &= f'(x_0) dx + dx \epsilon(dx) \end{aligned}$$

Le second terme du membre de droite tend vers zéro plus rapidement que le premier car la fonction  $\epsilon(\Delta x)$  tend aussi vers zéro avec  $\Delta x$ . Le premier terme est alors le terme principal.

DÉFINITION A.2. Différentielle

La différentielle au point  $(f(x_0), x_0)$  de la fonction  $f$  est définie par :

$$df(x_0) \triangleq f'(x_0)dx$$

où la notation « d » de Leibniz signifie différentielle ou petite différence.

Si bien que l'on a

$$f(x_0 + dx) - f(x_0) = df(x_0) + dx \epsilon(dx)$$

$df(x_0)$  est la partie linéaire en  $dx$  de l'accroissement de la fonction  $f$  entre les points  $x_0$  et  $x_0 + dx$ , c'est-à-dire l'approximation linéaire d'ordre un de la fonction  $f$  au point  $x_0$

$$\begin{aligned} f(x_0 + dx) - f(x_0) &\approx df(x_0) \\ f(x_0 + dx) &\approx f(x_0) + df(x_0) \end{aligned}$$

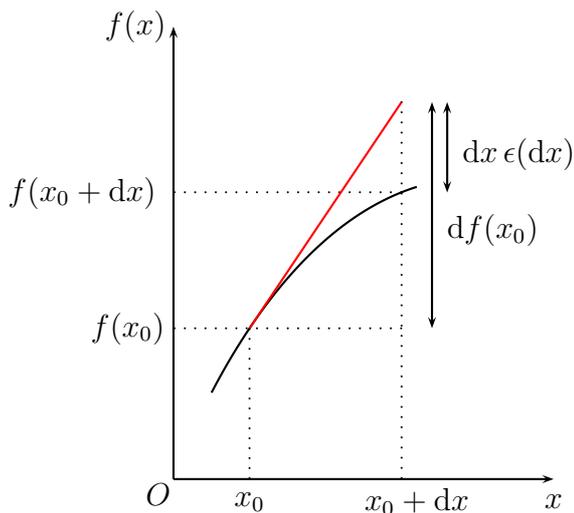


FIG. 1 – Différentielle  $df(x_0)$  de la fonction  $f$  au point  $x_0$

En physique, l'expression « différentielle totale exacte » n'est autre que la différentielle que l'on rencontre en mathématiques.

## B Différentielle d'une fonction de deux variables

Soit  $f(x, y)$  une fonction des deux variables indépendantes  $x$  et  $y$ , alors :

$$\begin{aligned} df(x, y) &= \lim_{dx, dy \rightarrow 0} f(x + dx, y + dy) - f(x, y) \\ &= \lim_{dx, dy \rightarrow 0} [f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy) + f(x, y + dy)] - f(x, y) \\ &= \lim_{dx \rightarrow 0} f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy) + \lim_{dy \rightarrow 0} f(x, y + dy) - f(x, y) \\ &= \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{f(x + dx, y + dy) - f(x, y + dy)}{dx} dx + \lim_{dy \rightarrow 0} \frac{f(x, y + dy) - f(x, y)}{dy} dy \\ &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \end{aligned}$$

où  $\frac{\partial f}{\partial x}$  et  $\frac{\partial f}{\partial y}$  sont les composantes du champ de vecteur gradient  $\mathbf{grad} f$ .

## C Conditions d'obtention d'une différentielle

### C.1 Cas des fonctions de deux variables

Soit  $\mathbf{V}(x, y)$  un champ de vecteur. On peut lui associer la forme différentielle suivante :

$$V_x(x, y)dx + V_y(x, y)dy$$

Cette forme différentielle est dite totale, car pour chacune des variables  $x$  et  $y$  de  $V$  apparaît l'élément différentiel correspondant,  $dx$  et  $dy$ . Cette forme différentielle est-elle exacte, autrement dit, est-elle la différentielle d'une fonction<sup>1</sup> ?

Soit  $g(x, y)$  cette fonction, alors il faut et il suffit que :

$$\begin{aligned} V_x(x, y) &= \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} \\ V_y(x, y) &= \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} \end{aligned}$$

Par conséquent, il faut et il suffit que le champ de vecteur  $\mathbf{V}(x, y)$  soit le gradient de la fonction  $g(x, y)$  :

$$\mathbf{V}(x, y) = \mathbf{grad} g(x, y)$$

Si c'est effectivement le cas, alors la forme différentielle constitue une différentielle (dite totale exacte en thermodynamique), et,

$$V_x(x, y)dx + V_y(x, y)dy = dg(x, y)$$

1. Michel Hulin, *Thermodynamique*, édition Dunod 1994.

THÉORÈME C.1. *Condition de Schwarz*

Une condition nécessaire et suffisante pour que la forme différentielle  $V_x(x, y)dx + V_y(x, y)dy$  soit une différentielle (totale exacte) est :

$$\frac{\partial V_x(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial V_y(x, y)}{\partial x} = 0$$

DÉMONSTRATION. Soit  $dg(x, y)$  la différentielle (totale exacte) cherchée, montrons dans un premier temps que :

$$V_x(x, y)dx + V_y(x, y)dy = dg(x, y) \Rightarrow \frac{\partial V_x(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial V_y(x, y)}{\partial x} = 0$$

Nous avons,

$$\begin{aligned} dg(x, y) &= \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} dy \\ &= V_x(x, y)dx + V_y(x, y)dy \end{aligned}$$

Les variables  $x$  et  $y$  étant indépendantes, on peut évaluer les coefficients respectifs qui sont devant les différentielles  $dx$  et  $dy$ ,

$$\begin{aligned} V_x(x, y) &= \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} \\ V_y(x, y) &= \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} \end{aligned}$$

Par conséquent,

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_x(x, y)}{\partial y} &= \frac{\partial^2 g(x, y)}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial V_y(x, y)}{\partial x} &= \frac{\partial^2 g(x, y)}{\partial y \partial x} \end{aligned}$$

Si les dérivées partielles du second ordre de  $g(x, y)$  sont continues, alors l'ordre de dérivation n'importe pas :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 g(x, y)}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial^2 g(x, y)}{\partial y \partial x} \\ \frac{\partial V_x(x, y)}{\partial y} &= \frac{\partial V_y(x, y)}{\partial x} \end{aligned} \tag{2}$$

Montrons maintenant que,

$$\frac{\partial V_x(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial V_y(x, y)}{\partial x} = 0 \Rightarrow V_x(x, y)dx + V_y(x, y)dy = dg(x, y)$$

Posons :

$$\begin{aligned} g(x, y) - g(x_1, y_1) &= \int_{(x_1, y_1)}^{(x, y)} dg(x, y) \\ &= \int_{(x_1, y_1)}^{(x, y)} [V_x(x, y)dx + V_y(x, y)dy] \end{aligned}$$

Si la condition (2) est vérifiée, alors l'intégrale ne dépend pas du chemin suivi. Pour le démontrer, nous avons besoin du théorème de Green :

**THÉORÈME C.2.** *Théorème de Green*

Soit  $D$  est un domaine fermé du plan  $xy$  limité par une courbe simple fermée  $C$ . Si  $M(x, y)$  et  $N(x, y)$  sont des fonctions continues de  $x$  et  $y$  ayant des dérivées continues dans  $D$ , alors,

$$\oint_C (Mdx + Ndy) = \iint_D \left( \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial M}{\partial y} \right) dx dy$$

où  $C$  est parcourue dans le sens trigonométrique.

Le théorème de Green ne sera pas démontré. En appliquant ce théorème pour  $V_x = M$  et  $V_y = N$ , nous avons :

$$\begin{aligned} \oint_C (V_x dx + V_y dy) &= \iint_D \left( \frac{\partial V_y}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial y} \right) dx dy \\ \oint_{ABCD} (V_x dx + V_y dy) &= 0 \\ \int_{ABC} (V_x dx + V_y dy) + \int_{CDA} (V_x dx + V_y dy) &= 0 \\ \int_{ABC} (V_x dx + V_y dy) &= \int_{ADC} (V_x dx + V_y dy) \end{aligned}$$

l'intégrale pour aller de  $A$  à  $C$  est donc indépendante du chemin suivi. Par conséquent,

$$\begin{aligned} g(x, y) - g(x_1, y_1) &= \int_{(x_1, y_1)}^{(x, y)} [V_x(x, y) dx + V_y(x, y) dy] \\ &\quad + \int_{(x, y_1)}^{(x, y)} [V_x(x, y) dx + V_y(x, y) dy] \\ &= \int_{x_1}^x V_x(x, y_1) dx + \int_{y_1}^y V_y(x, y) dy \end{aligned}$$

d'où,

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} &= \frac{\partial}{\partial y} \left[ \int_{x_1}^x V_x(x, y_1) dx + \int_{y_1}^y V_y(x, y) dy \right] \\ &= V_y(x, y) \end{aligned}$$

et,

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ \int_{x_1}^x V_x(x, y_1) dx + \int_{y_1}^y V_y(x, y) dy \right] \\ &= V_x(x, y_1) + \int_{y_1}^y \frac{\partial V_y(x, y)}{\partial x} dy \\ &= V_x(x, y_1) + \int_{y_1}^y \frac{\partial V_x(x, y)}{\partial y} dy \\ &= V_x(x, y_1) + V_x(x, y) - V_x(x, y_1) \\ &= V_x(x, y) \end{aligned}$$

La forme différentielle est donc une différentielle totale :

$$\begin{aligned} V_x(x, y) dx + V_y(x, y) dy &= \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} dy \\ &= dg(x, y) \end{aligned}$$

□

## C.2 Cas des fonctions de trois variables

Pour que la forme différentielle  $V_x(x,y,z)dx + V_y(x,y,z)dy + V_z(x,y,z)dz$  soit une d.t.e., il faut et il suffit que :

$$\begin{cases} V_x(x, y, z) = \frac{\partial h(x, y, z)}{\partial x} \\ V_y(x, y, z) = \frac{\partial h(x, y, z)}{\partial y} \\ V_z(x, y, z) = \frac{\partial h(x, y, z)}{\partial z} \end{cases}$$

autrement dit, il faut et il suffit que le vecteur  $\mathbf{V}(x, y, z)$  soit le gradient de la fonction  $h(x, y, z)$  :

$$\mathbf{V}(x, y, z) = \mathbf{grad} h(x, y, z)$$

**THÉORÈME C.3.** *Condition de Schwarz*

Une CNS pour que la forme différentielle  $V_x(x, y, z)dx + V_y(x, y, z)dy + V_z(x, y, z)dz$  soit une différentielle (totale exacte) est :

$$\begin{cases} \frac{\partial V_z(x, y, z)}{\partial y} - \frac{\partial V_y(x, y, z)}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial V_x(x, y, z)}{\partial z} - \frac{\partial V_z(x, y, z)}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial V_y(x, y, z)}{\partial x} - \frac{\partial V_x(x, y, z)}{\partial y} = 0 \end{cases}$$

On notera que le rotationnel de  $\mathbf{V}(x, y, z)$  est nul :

$$\mathbf{rot} \mathbf{V}(x, y, z) = \mathbf{0}$$

Ce théorème permet de comprendre pourquoi le champ de vecteur  $\mathbf{V}(x, y, z)$  ayant trois coordonnées peut s'écrire à l'aide du gradient d'un unique scalaire  $h$ . Il faut que ses trois coordonnées soient reliées entre elles par les trois relations précédentes. C'est cette dépendance des coordonnées qui est utilisée pour écrire  $\mathbf{V}(x, y, z)$  sous la forme d'un gradient.

## C.3 Facteur intégrant

Soit un champ de vecteurs  $\mathbf{V}(x, y, z)$  tel que  $\mathbf{rot} \mathbf{V}(x, y, z) \neq \mathbf{0}$ . La forme différentielle qui lui est associée,

$$V_x(x, y, z)dx + V_y(x, y, z)dy + V_z(x, y, z)dz$$

n'est donc pas une différentielle (totale exacte).

Existe-t-il une fonction scalaire  $\mu(x, y, z)$  telle que  $\mathbf{V}/\mu$  soit le gradient d'une fonction, et par conséquent telle que,

$$\frac{V_x}{\mu} dx + \frac{V_y}{\mu} dy + \frac{V_z}{\mu} dz$$

soit une d.t.e. ?

Si tel est le cas nous dirons que  $\mu$  est un facteur intégrant pour la forme différentielle initiale.

$\mathbf{V}/\mu$  est le gradient d'une fonction ssi son rotationnel est nul :

$$\begin{aligned} \mathbf{rot} \frac{\mathbf{V}}{\mu} &= \frac{1}{\mu} \mathbf{rot} \mathbf{V} + \mathbf{grad} \left( \frac{1}{\mu} \right) \times \mathbf{V} \\ &= \mathbf{0} \end{aligned}$$

d'où,

$$\mathbf{rot} \mathbf{V} = -\mu \mathbf{grad} \left( \frac{1}{\mu} \right) \times \mathbf{V}$$

ce qui implique que  $\mathbf{rot} \mathbf{V}$  est perpendiculaire à  $\mathbf{V}$  :

$$\mathbf{V} \cdot \mathbf{rot} \mathbf{V} = 0$$

Cette relation constitue une condition nécessaire et suffisante à l'existence d'une fonction qui soit un facteur intégrant.

REMARQUE C.1. Pour les champs de vecteurs  $\mathbf{V}(x, y)$  à deux dimensions, nous avons :

$$\mathbf{V} \begin{pmatrix} V_x(x, y) \\ V_y(x, y) \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{rot} \mathbf{V} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\partial V_y(x, y)}{\partial x} - \frac{\partial V_x(x, y)}{\partial y} \end{pmatrix} = 0$$

Par conséquent il existe toujours un facteur intégrant pour les champs de vecteurs à deux dimensions.

REMARQUE C.2. Soit un champ de vecteur  $\mathbf{V}(x, y, z)$  tel que sa forme différentielle,

$$V_x(x, y, z)dx + V_y(x, y, z)dy + V_z(x, y, z)dz$$

ne soit pas une différentielle (totale exacte). Si l'on a pu lui associer un facteur intégrant  $\mu$ , nous avons :

$$\frac{\mathbf{V}}{\mu} = \mathbf{grad} f(x, y, z)$$

soit encore,

$$df = \frac{V_x}{\mu} dx + \frac{V_y}{\mu} dy + \frac{V_z}{\mu} dz$$

Soit  $g(x, y, z)$  une fonction de la fonction  $f(x, y, z)$  :

$$\begin{aligned} g &= F(f) \\ \frac{dg}{df} &= F' \\ dg &= F' df \\ &= \frac{V_x F'}{\mu} dx + \frac{V_y F'}{\mu} dy + \frac{V_z F'}{\mu} dz \end{aligned}$$

A partir du facteur intégrant  $\mu$  on trouve la d.t.e.  $df$ , puis à partir de celle-ci on trouve  $f$ . On construit une fonction  $F$  de  $f$ , que l'on dérive. On obtient ainsi une famille de facteurs intégrants  $\mu/F'$  de la forme différentielle de départ.