

## Chapitre 2

# Description classique des systèmes thermodynamiques

Nous avons déjà signalé que malgré leur complexité, les systèmes macroscopiques à l'équilibre peuvent être décrits au moyen d'un nombre limité de grandeurs physiques. Un exemple typique que nous étudierons plus particulièrement est celui d'un gaz constitué d'un corps pur. L'expérience montre qu'il est suffisant de connaître sa pression et le volume qu'il occupe pour définir complètement son état d'équilibre macroscopique, le nombre de moles de ce gaz étant supposé fixé. On dit que ce gaz est un système *binnaire* car il suffit de deux variables pour définir ses états d'équilibre, et la pression et le volume sont appelés *variables d'état*. D'une façon générale, les variables d'état sont supposées être uniformes partout où elles sont définies à l'intérieur du système étudié.

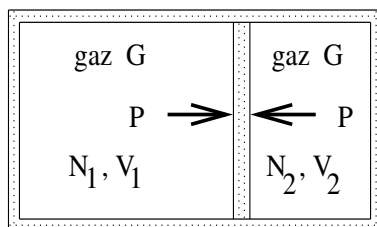


Figure 2.1

Une variable d'état est dite *intensive* si ses valeurs ne dépendent pas de la taille du système. Il en va ainsi de la pression. En effet, considérons un récipient comportant deux compartiments séparés par une paroi mobile et contenant, respectivement,  $N_1$  moles et  $N_2$  moles d'un même gaz  $G$  (figure 2.1). Lorsque l'équilibre mécanique est réalisé, la paroi mobile est au repos, ce qui signifie que les forces s'exerçant de chaque côté de cette paroi s'équilibrent, et que la pression est la même dans chaque compartiment. Cette pression est commune aux deux compartiments et est donc indépendante des nombres de mole dans chacun d'eux, ce qui dénote son caractère intensif.

Comme nous le verrons plus loin, la température est aussi une variable intensive.

Une variable est dite *extensive* si sa valeur est proportionnelle à la taille du système. Il en va ainsi de la *masse*, du *volume*, du *nombre de molécules*.

On notera que le rapport de deux variables extensives est de caractère intensif. Par exemple, la concentration moléculaire, définie comme le rapport du nombre de molécules  $N$  contenues dans un volume  $V$  et ce volume,  $\rho = N/V$  est intensive.

## 2.1 Equilibres thermiques et température

### 2.1.1 Equilibres thermiques

Considérons deux systèmes binaires  $A$  et  $B$ , pouvant être de natures différentes. Notons  $x_A, y_A$  les variables d'état associées à  $A$  et dont la donnée définit un état d'équilibre de  $A$ , et  $x_B, y_B$  les variables d'état dont la donnée définit un état d'équilibre de  $B$ .  $A$  et  $B$  sont séparés par une cloison rigide  $C$  et l'ensemble est supposé être complètement isolé du monde extérieur. Selon la nature de la cloison, deux cas peuvent se présenter.

♣ Tout état d'équilibre de  $A$  peut coexister avec un état d'équilibre quelconque de  $B$ . Dans ce cas, on dit que  $A$  et  $B$  sont *isolés thermiquement* et que la cloison  $C$  est *adiabatique*. Un exemple d'une telle paroi est une couche épaisse de polystyrène.

♣ Lors de la mise en contact de  $A$  et  $B$  par l'intermédiaire de  $C$ , on voit les deux systèmes évoluer pendant un laps de temps plus ou moins long, jusqu'à ce que l'ensemble  $A + B$  atteigne un nouvel état d'équilibre. Il y aura eu des échanges d'énergie entre  $A$  et  $B$  et la cloison  $C$  qui le permet est dite *diatherme*. Un exemple d'une telle cloison est une mince plaque de cuivre. Dans l'état final où l'ensemble  $A + B$  est en équilibre, on dit que  $A$  et  $B$  sont en *équilibre thermique*. La conclusion de cette observation est que deux systèmes  $A$  et  $B$  mis depuis longtemps en contact par une paroi diatherme sont en équilibre thermique.

### 2.1.2 Le principe zéro de la thermodynamique

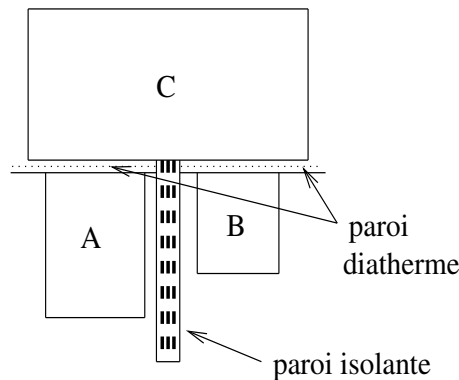


Figure 2.2

Supposons que  $A$  et  $B$ , séparés par une cloison adiabatique, soient mis en contact séparément avec un troisième système  $C$  par des cloisons diathermes (figure 2.2).

Après un régime transitoire où les trois systèmes évoluent, un équilibre est atteint. Le système  $C$  est ensuite isolé de  $A$  et de  $B$  par une paroi adiabatique tandis que  $A$  et  $B$  sont mis en contact par une paroi diatherme. L'expérience montre que  $A$  et  $B$  n'évoluent pas. Ils sont donc déjà en équilibre thermique. Ce fait conduit à énoncer le principe suivant, fondé sur l'expérience :

♠ Deux systèmes mis en contact prolongé se mettent en équilibre thermique.

♠ Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux.

C'est le principe zéro de la Thermodynamique<sup>1</sup>.

1. A noter que la relation "équilibre thermique" entre systèmes apparaît de la sorte comme une relation d'équivalence, au sens mathématique du terme.

### 2.1.3 Le concept de température

Représentons les états d'équilibre de  $A$  dans un plan  $x, y$ . Si  $A$  est un gaz,  $x$  et  $y$  s'identifient à la pression  $P$  et au volume  $V$ , et le plan  $P, V$  est appelé *diagramme de Clapeyron*. De même, nous représenterons les états de  $B$  dans un plan  $x', y'$  (figure 2.3).

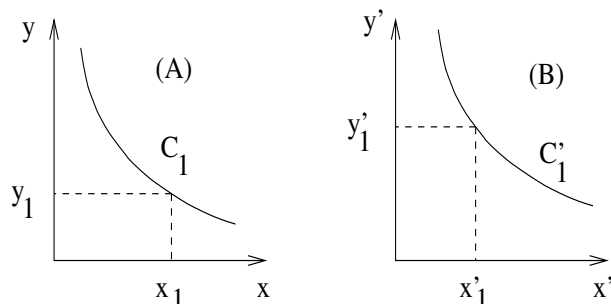


Figure 2.3

Recherchons alors tous les états de  $A$  pouvant être en équilibre thermique avec un état donné  $x'_1, y'_1$  de  $B$ . Les points représentatifs de ces états de  $A$  se répartissent sur une certaine courbe  $C_1$ , appelée *courbe isotherme* de  $A$ . Soit  $x_1, y_1$  l'un de ces états de  $A$ . En cherchant tous les états de  $B$  qui, à part l'état  $x'_1, y'_1$ , pourraient être en équilibre thermique avec cet état de  $A$ , on trouve un ensemble de points se répartissant aussi suivant une courbe  $C'_1$  passant par le point  $x'_1, y'_1$ . C'est une courbe isotherme de  $B$ .

L'application du principe zéro permet d'affirmer que tous les états de  $A$  appartenant à  $C_1$  sont en équilibre thermique entre eux, puisqu'ils sont en équilibre thermique avec l'état  $x'_1, y'_1$  de  $B$ . Ils sont également en équilibre thermique avec l'un quelconque des états de  $C'_1$ , tous les états de  $C'_1$  étant en outre en équilibre thermique entre eux.  $C_1$  et  $C'_1$  sont des *isothermes correspondants*.

On peut répéter l'opération en prenant un état  $x'_2, y'_2$  de  $B$  n'appartenant pas à  $C'_1$ . On obtient alors un nouveau couple d'isothermes correspondants et, poursuivant cette construction, on constitue ainsi pour  $A$  et  $B$  tout un réseau de courbes isothermes. L'application du principe zéro permet d'affirmer que le réseau d'isothermes de  $A$  est en fait indépendant du système auxiliaire  $B$  choisi pour le construire.

On en déduit aussi que quels que soient les systèmes considérés, les états de ces systèmes pris sur des isothermes correspondants ont une propriété commune, à savoir d'être en équilibre thermique entre eux et de ne pas être en équilibre thermique avec un autre état n'appartenant pas à un isotherme correspondant.

C'est cette propriété commune que l'on appelle la *température*. Elle est manifestement de caractère *intensif*.

### 2.1.4 Repérage de la température

Prenons comme référence le système  $A$  et son réseau d'isothermes. Le repérage de la température consiste à affecter un nombre à chacun des isothermes, nombre que l'on appellera "température". Chaque état de  $A$  se voit ainsi attribuer une température, qui est d'ailleurs la même pour tous les états d'une même courbe isotherme. La température constitue ainsi une nouvelle variable d'état, qui est de caractère *intensif* (puisque deux systèmes en équilibre thermique ont la même température, celle-ci ne dépend donc pas de la taille des systèmes considérés).

→ Comment réaliser ce repérage ?

Une façon simple de procéder consiste à fixer la variable  $y$  à la valeur  $y_1$ . La droite d'équation  $y = y_1$  coupe les isothermes en  $A_1, A_2, A_3$ , etc, correspondant respectivement aux valeurs  $x_1, x_2, x_3$ , etc, de la variable  $x$  (figure 2.4). En procédant de cette manière, on dit qu'avec  $A$  on a constitué un *thermomètre*, pour lequel  $x$  a été choisi comme *grandeur thermométrique*. Soit

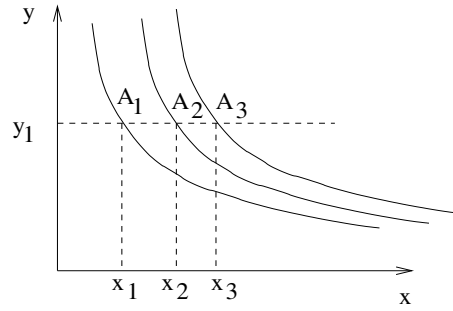


Figure 2.4

$t(x)$  le paramètre de température. Le choix de la forme de la fonction  $t(x)$  est *complètement arbitraire*. Pour des raisons évidentes de commodité d'usage, on choisit pour relation entre  $t$  et  $x$  une expression affine

$$t = ax + b \quad (2.1)$$

$a$  et  $b$  étant deux constantes. Pour donner un certain caractère universel à cette échelle de température, les deux constantes  $a$  et  $b$  sont ajustées en fixant la valeur de  $t$  pour deux systèmes qu'il est facile de reproduire dans n'importe quel laboratoire. Le premier est le "point glace" qui est l'équilibre de l'eau liquide avec la glace à la pression atmosphérique normale. Mettant en équilibre thermique le thermomètre avec ce système, on note la valeur  $x_g$  mesurée pour  $x$  dans cet équilibre auquel on attribue la température  $t = 0^\circ$ . On aura ainsi une première relation

$$0 = ax_g + b$$

Le second système est le "point vapeur", équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau à la pression atmosphérique normale. Soit  $x_v$  la valeur mesurée pour  $x$  lorsque le thermomètre est en équilibre thermique avec ce système. On fait alors le choix d'attribuer à cet équilibre la température  $t = 100^\circ$ , ce qui conduit à une seconde relation

$$100 = ax_v + b$$

Il est alors facile d'en déduire les constantes  $a$  et  $b$ . On obtient

$$a = \frac{100}{x_v - x_g}, \quad b = -\frac{100x_g}{x_v - x_g}$$

ce qui permet de réexprimer la relation entre  $t$  et  $x$  sous la forme

$$\boxed{\frac{t_x}{100} = \frac{x - x_g}{x_v - x_g}} \quad (2.2)$$

où l'on a posé  $t(x) = t_x$ .

On a ainsi constitué ce qu'on appelle une échelle *centésimale* (ou *centigrade*) de température. Bien entendu, la valeur obtenue pour la température d'un équilibre thermique donné *dépend a priori* de la nature du thermomètre et aussi du choix de la grandeur thermométrique choisie. A cet égard, on aurait pu tout aussi bien choisir  $y$  comme grandeur thermométrique à la place de  $x$ , cette dernière variable étant alors fixée à une certaine valeur  $x_1$ . On aurait ainsi obtenu une autre échelle centésimale

$$\boxed{\frac{t_y}{100} = \frac{y - y_g}{y_v - y_g}} \quad (2.3)$$

avec les mêmes points de référence, point glace et point vapeur,  $y_g$  et  $y_v$  étant les valeurs mesurées de  $y$  pour l'un et l'autre équilibre, respectivement. En dehors des points de référence auxquels on

attribue les mêmes températures pour tous les thermomètres ( $t = 0^\circ$  et  $t = 100^\circ$  respectivement), les deux températures  $t_x$  et  $t_y$  obtenues pour un même équilibre thermique *sont en général différentes*.

### 2.1.5 Thermomètre à gaz, échelle absolue

Un thermomètre à gaz peut être utilisé soit à pression constante, soit à volume constant, ce qui conduit à définir deux échelles centésimales de température. Considérons tout d'abord un thermomètre à volume constant. Il s'agira d'un récipient de volume invariable  $V_0$  et à parois diathermes contenant un gaz. Soit  $P_g$  la pression de ce gaz lorsque le récipient est en équilibre avec le système eau liquide - glace fondante. On peut imaginer que le récipient ait été rempli de gaz lors de sa mise en contact avec ce système et que la pression  $P_g$  représente ainsi la pression de remplissage du gaz dans le récipient. Mettant ensuite ce thermomètre en équilibre avec le point vapeur, soit  $P_v$  la pression du gaz alors mesurée. L'échelle centésimale utilisant la pression comme grandeur thermométrique est donc

$$\frac{t_P}{100} = \frac{P - P_g}{P_v - P_g} \quad (2.4)$$

Elle peut être considérée comme une fonction de la pression de remplissage  $P_g$ . Observons l'évolution de la température qu'attribue ce thermomètre à un équilibre thermique donné  $\mathcal{E}$  lorsqu'on diminue cette pression de remplissage  $P_g$ . On obtient en gros la courbe de la figure 2.5.

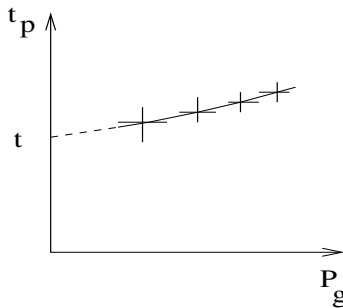


Figure 2.5

dont l'extrapolation vers les pressions de remplissage nulles donne une certaine valeur  $t$  de la température.

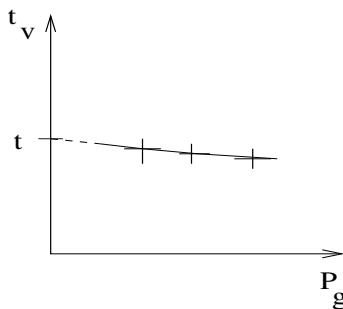


Figure 2.6

Utilisons ensuite ce même gaz comme thermomètre mais en choisissant cette fois le volume comme grandeur thermométrique, la pression étant fixée à la valeur de remplissage du récipient, soit  $P_g$ . On obtient la nouvelle échelle de température

$$\boxed{\frac{t_V}{100} = \frac{V - V_g}{V_v - V_g}} \quad (2.5)$$

qui donne a priori une indication *différente* de l'échelle précédente pour le même équilibre thermique  $\mathcal{E}$ . Si l'on étudie l'évolution de cette indication  $t_V$  en fonction de la pression de remplissage  $P_g$ , on obtient la courbe de la figure 2.6 dont l'extrapolation vers une pression nulle donne la *même limite*  $t$  que celle du thermomètre à volume fixé, et ce, *quel que soit le gaz utilisé*. Ce paramètre  $t$  a donc un caractère *absolu*.

En fait, dire que l'on diminue la pression de remplissage du gaz signifie que de moins en moins de molécules de ce gaz sont introduites dans le récipient. Celles-ci étant moins nombreuses disposent de plus de place. Le gaz est alors très dilué et présente de mieux en mieux un comportement de gaz parfait. Voyons alors quelles seraient les échelles centésimales de température données par  $n$  moles de gaz parfait respectivement à volume constant ( $V_0$ ) et à pression constante ( $P_g$ ).

Comme

$$P_g = nRT_g/V_0, \quad P_v = nRT_v/V_0, \quad P = nRT/V_0$$

on obtiendrait dans le premier cas

$$\frac{t_P}{100} = \frac{P - P_g}{P_v - P_g} = \frac{T - T_g}{T_v - T_g} \quad (2.6)$$

c'est-à-dire en fait une échelle indépendante de  $P_g$ .

Dans le second cas, comme

$$V_g = nRT_g/P_g, \quad V_v = nRT_v/P_g, \quad V = nRT/P_g$$

on obtiendrait

$$\frac{t_V}{100} = \frac{V - V_g}{V_v - V_g} = \frac{T - T_g}{T_v - T_g} \quad (2.7)$$

c'est-à-dire la même échelle que la précédente.

Pour le gaz parfait, on obtient bien  $t_P = t_V = t$ , et cette température limite  $t$  est donc reliée à la température cinétique  $T$  du gaz parfait par la relation affine

$$\boxed{t = 100 \frac{T - T_g}{T_v - T_g}} \quad (2.8)$$

Rappelons que la température cinétique  $T$  est directement reliée au phénomène physique d'agitation thermique et de ce fait présente donc un *caractère fondamental*. C'est ce paramètre  $T$  que les physiciens ont choisi pour définir une échelle de température dite *absolue*, dont le degré est le *Kelvin*, de symbole (K). A partir de cette température, on définit l'échelle *Celsius*, dont le degré est le *degré Celsius*, de symbole °C, par

$$\boxed{t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - T_g, \quad \text{avec } T_g = 273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}} \quad (2.9)$$

et qui diffère très légèrement de l'échelle centésimale (2.8). Dans cette échelle Celsius, le point triple de l'eau (équilibre liquide-solide-vapeur) a pour température 0,01°C, la température du point glace est voisine de 0,00°C et celle du point vapeur voisine de 100,00°C.

### 2.1.6 Equation d'état d'un fluide homogène

On sait que la donnée de la pression et du volume d'une certaine quantité de fluide homogène suffit pour définir son état d'équilibre. L'expérience, et le principe zéro qui en découle, nous révèle que ce fluide possède une autre variable intensive, la température, que nous supposons dorénavant être donnée par l'échelle de température absolue  $T$ . Le fluide étant un système binaire, les trois variables  $P$ ,  $V$  et  $T$  ne peuvent être indépendantes. Il existe entre elles une relation, que l'on peut exprimer sous la forme

$$F(P, V, T) = 0 \quad (2.10)$$

et qui constitue ce qu'on appelle *l'équation d'état du fluide*. Par exemple, l'équation d'état de  $n$  moles d'un gaz parfait est

$$PV - nRT = 0 \quad (2.11)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits.

Généralement, une équation d'état ne peut être explicitée. Sur le plan théorique, cela relève de la description microscopique du fluide, qui nécessite, entre autres, de connaître la loi d'interaction des particules qui le constituent. La thermodynamique classique ne peut fournir le moyen de l'établir. Elle se tourne donc vers l'expérimentation pour trouver d'éventuelles corrélations entre les variables, faisant office d'équation d'état.

Cependant, le fait de savoir qu'il existe une équation d'état suffit pour établir certaines relations entre des coefficients dits *thermoélastiques*, introduits lors des études expérimentales de la compressibilité des fluides.

## 2.2 Coefficients thermoélastiques

L'étude expérimentale de la compressibilité des fluides a fait apparaître l'importance de trois coefficients thermoélastiques. Ce sont les suivants.

♣ Le *coefficient de dilatation isobare*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.12)$$

Ici, le symbole  $( )_P$  dans la dérivée partielle signifie que  $V$  est considéré comme une fonction de  $T$  et  $P$ , et que l'on effectue une dérivée partielle de  $V$  par rapport à  $T$ , la pression  $P$  étant maintenue fixe dans cette opération ;

♣ Le *coefficient d'augmentation de pression isochore*

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.13)$$

(avec une remarque similaire concernant la dérivée partielle) ;

♣ Le *coefficient de compressibilité isotherme*

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.14)$$

En dépit du signe “-” dans l'expression de ce coefficient, celui-ci est toujours *positif* : à température constante et dans des conditions normales, *le volume diminue toujours lorsque la pression augmente*. La positivité de ce coefficient constitue d'ailleurs une condition d'équilibre stable du fluide étudié.

On peut visualiser l'équation d'état  $F(P, V, T) = 0$  dans un espace à trois dimensions  $P, V, T$ . Dans cet espace fictif un point  $M$  aura pour coordonnées les trois variables  $P, V, T$  et l'équation d'état sera représentée par une surface, qui peut être envisagée comme la surface équipotentielle de la fonction  $F(P, V, T)$  correspondant à la valeur 0 de celle-ci. Il faut toutefois prendre garde au fait que seuls les points situés sur cette surface ont une signification physique : un point en dehors de la surface ne satisfait pas l'équation d'état et ne peut donc en aucun cas représenter un état d'équilibre du fluide étudié.

L'équation d'état reflète le fait que deux seulement parmi les trois variables  $P, V, T$  sont indépendantes, et donne *implicitement* l'une de ces variables en fonction des deux autres. L'obtention d'une forme *explicite* de l'équation d'état consisterait à exprimer (explicitement) l'une des variables en fonction des deux autres, soit

$$P = f_1(T, V) , \text{ ou } V = f_2(P, T) , \text{ ou } T = f_3(P, V)$$

Comme nous allons le montrer, l'interdépendance des trois variables  $P, V, T$  a pour conséquence une corrélation entre les coefficients thermoélastiques définis plus haut.

En effet, écrivons la différentielle de la pression considérée comme une fonction de la température et du volume :

$$dP = \frac{\partial f_1}{\partial T} dT + \frac{\partial f_1}{\partial V} dV$$

En fait, pour ne pas multiplier les notations, on écrira plutôt

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.15)$$

Et de même

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.16)$$

et encore

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (2.17)$$

Reportons l'expression de  $dV$  dans celle de  $dP$

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right]$$

On obtient ainsi une équation où seuls apparaissent  $dP$  et  $dT$ , et comme ces paramètres sont alors considérés comme indépendants, leurs coefficients respectifs doivent être nuls. Il en résulte les deux relations

$$0 = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P , \quad 1 = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

soit

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.18)$$

puisque

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (2.19)$$

La première de ces dernières relations peut être réécrite à l'aide des coefficients thermoélastiques sous la forme suivante



$$V\alpha = P\beta(V\chi_T)$$

soit

$$\boxed{\alpha = P\beta\chi_T} \quad (2.20)$$

On prendra bien garde à la présence du signe “-” dans la relation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

qui résulte du fait que les trois variables  $P, V, T$  ne sont pas indépendantes. Pour bien comprendre cela nous allons retrouver d’une autre manière les relations précédentes. Sur la surface représentant l’équation d’état, considérons un point  $M(P, V, T)$  et un point infiniment voisin  $M'(P + dP, V + dV, T + dT)$ . On a bien entendu

$$F(M') = F(M) = 0$$

ou

$$F(M') - F(M) = 0$$

Or, cette différence peut être assimilée à la différentielle de la fonction  $F$  lorsqu’on passe de  $M$  à  $M'$  qui lui est infiniment voisin :

$$dF = F'_P dP + F'_V dV + F'_T dT$$

où  $F'_P$  par exemple est une notation abrégée pour  $\frac{\partial F}{\partial P}$ .

Ecrivait que cette différentielle est nulle, on voit que l’on peut exprimer la différentielle d’une des variables en fonction des différentielles des deux variables restantes, en fonction des dérivées partielles de la fonction  $F$ . Par exemple

$$dP = -\frac{F'_V}{F'_P} dV - \frac{F'_T}{F'_P} dT$$

d’où l’on déduit

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{F'_V}{F'_P}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{F'_T}{F'_P}$$

De façon analogue, on obtient

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{F'_P}{F'_V}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{F'_T}{F'_V}$$

et

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{F'_P}{F'_T}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\frac{F'_V}{F'_T}$$

d’où, par exemple,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}$$

et

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(-\frac{F'_V}{F'_P}\right) \left(-\frac{F'_T}{F'_V}\right) \left(-\frac{F'_P}{F'_T}\right) = -1$$

En conclusion, l'équation d'état conduit à des relations entre les dérivées partielles des variables, que l'on peut écrire sous les formes génériques suivantes

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}} \quad (2.21)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1} \quad (2.22)$$

Pour terminer, on notera que la différentielle de  $V$  s'exprime en fonction des coefficients thermoélastiques comme

$$dV = V \alpha dT - V \chi_T dP \quad (2.23)$$

ce qui donne

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi_T dP = d(\ln V)$$

Comme cette expression est une différentielle totale exacte (différentielle de  $\ln V$ ), on en déduit que les coefficients  $\alpha$  et  $\chi_T$  doivent aussi vérifier la relation

$$\boxed{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P} \quad (2.24)$$

Les mesures expérimentales de  $\alpha$  et  $\chi_T$  peuvent permettre de reconstituer l'équation d'état, au moins dans certains domaines de températures et de pressions<sup>2</sup>.

## 2.3 Les transformations

Si un système *complètement isolé* évolue, cela signifie qu'il n'était pas en équilibre. Il va alors effectuer spontanément une transformation vers un état d'équilibre final, par des processus internes de relaxation.

Plus généralement, une transformation résulte d'une *action venant du monde extérieur au système*. Pour que la transformation puisse être bien définie en Thermodynamique, il est indispensable que les états initial et final du système qui la subit en soient des *états d'équilibre*. Cela nécessite que lorsqu'on a perturbé un système, on attende assez longtemps pour qu'il atteigne son équilibre. Le laps de temps minimum requis est appelé son *temps de relaxation*.

Une transformation d'un système sera alors envisagée comme un déplacement de son point d'équilibre par variation d'une ou de plusieurs de ses variables d'état sous l'influence d'une action extérieure.

- Un système est dit *fermé* s'il n'échange pas de matière avec le monde extérieur. Il est dit *ouvert* s'il en échange.
- On appelle transformation *quasistatique* une transformation faite de changements infinitésimaux assez lents pour que le système puisse se trouver dans un état d'équilibre à la fin de chaque étape infinitésimale. On suppose que le temps caractéristique d'évolution du système dans une telle

2. Voir en TD.

transformation est très grand par rapport à son temps de relaxation. A chaque étape de la transformation, les variables d'état restent définies en première approximation.

- Une transformation est dite *réversible* si le système évolue en passant par une suite *continue* d'états d'équilibre et s'il existe, à chaque étape, une transformation strictement inverse permettant de ramener le système et le monde extérieur à l'équilibre précédent. Si une transformation finie est réversible, on peut donc concevoir une transformation qui en est parfaitement l'inverse, ramenant le système et le monde extérieur dans leur état initial. Une transformation est dite *irréversible* si elle ne satisfait pas ces critères de réversibilité. Bien entendu, une transformation réversible est par nature idéale et n'est pas réalisable en toute rigueur, car elle doit être infiniment lente. On peut au mieux s'en approcher par une transformation quasistatique, si celle-ci donne la possibilité de revenir à l'état précédent<sup>3</sup>.

♠ Une transformation réversible étant une *suite continue* d'états d'équilibre peut donc être représentée par une courbe sur la surface d'équation  $F(P, V, T) = 0$ , ce qui n'est jamais le cas pour des transformations irréversibles.

Parmi les transformations réversibles, on distingue principalement :

- ♣ les transformations *isothermes*, où la température du système est maintenue constante par un contact diatherme avec un *thermostat* qui est une source inépuisable d'énergie sous forme de chaleur et dont la température reste *immuable*;

- ♣ les transformations *isobares*, où la pression du fluide est maintenue constante par un *pressostat* qui joue pour les pressions le même rôle qu'un thermostat pour les températures;

- ♣ les transformations *isochores* réversibles pour lesquelles le volume est fixé;

- ♣ les transformations *adiabatiques* réversibles où le système est isolé thermiquement du monde extérieur.

- Un *cycle* de transformations est une suite de transformations, *réversibles ou non*, au bout de laquelle le système revient dans son état initial.

## 2.4 Travail reçu par un fluide

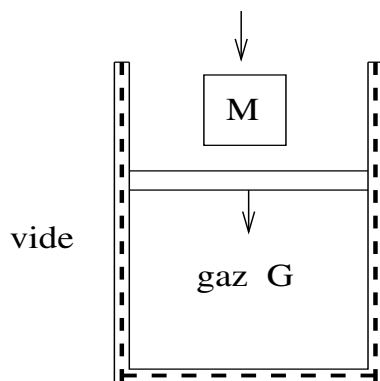


Figure 2.7

Considérons une masse  $m$  d'un gaz  $G$  enfermé dans un corps de pompe. Le tout est placé dans le vide, et dans le champ de pesanteur terrestre. Le piston est initialement bloqué. Déposons sur celui-ci une masse  $M$  (figure 2.7) tout en le débloquant. Si la masse  $M$  est suffisamment

3. On notera qu'une opération menée de façon quasistatique n'est pas forcément réversible : on peut par exemple étirer doucement un élastique pendant plusieurs mois. L'élastique finira par se rompre et il sera impossible de le rétablir dans son état initial... Ceci montre que la réversibilité d'une transformation exige au minimum que la structure du système à l'étude ne soit pas radicalement changée voire détruite pendant l'opération.

importante, le piston s'enfonce dans le corps de pompe. Le gaz *reçoit* alors un travail qui résulte de l'abaissement dans le champ de pesanteur du système masse-piston et égal à

$$W = M'g | \Delta h | = -M'g (h_f - h_i) \quad (2.25)$$

où  $M'$  est la masse comprenant la masse  $M$  et la masse du piston et où  $h_i$  et  $h_f$  sont les hauteurs du piston au-dessus du fond du corps de pompe, à l'état initial et à l'état final, respectivement. Si la masse  $M$  est trop faible, le piston remonte. Cette fois, le gaz aura *fourni* du travail au monde extérieur : on dira alors qu'il a reçu un travail *néгатif*<sup>4</sup>, égal à

$$W' = -M'g | \Delta h' | = -M'g (h'_f - h_i) \quad (2.26)$$

Si le corps de pompe est placé dans l'air, en plus du poids de la masse  $M$  et du piston, il s'exerce sur ce dernier la force due à la pression atmosphérique  $P_a$ . La force totale s'exerçant sur le piston de section  $S$  est alors

$$\vec{F}_{\text{ext}} = -(P_a S + M'g) \vec{k} \quad (2.27)$$

ce qui équivaut à une pression totale extérieure

$$P_{\text{ext}} = P_a + \frac{M'g}{S} \quad (2.28)$$

De ces considérations il ressort que lors d'une transformation où la hauteur du piston au-dessus du fond du corps de pompe passe de  $h_i$  à  $h_f$ , le travail exercé par la force extérieure est

$$W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \vec{\Delta h} = -P_{\text{ext}} S (h_f - h_i) = -P_{\text{ext}} \Delta V \quad (2.29)$$

où  $\Delta V$  est la variation de volume dans le corps de pompe. C'est le travail *reçu* par le gaz  $G$  dans la transformation.

♠ Si  $\Delta V > 0$ ,  $W$  est *néгатif* et le gaz *fournit* réellement du travail ;

♠ Si  $\Delta V < 0$ ,  $W$  est *positif* et le gaz *reçoit* effectivement du travail.

♣ On note que le travail reçu par le gaz peut *toujours* être évalué au moyen des paramètres du monde extérieur. C'est normal, puisque ce dernier en est le fournisseur (ou le récepteur) !

→ Posons nous alors la question : à quelle condition ce travail peut-il être déterminé à partir des données relatives au gaz lui-même ?

Considérons à nouveau le dispositif précédent où le corps de pompe à parois diathermes est en contact avec l'atmosphère dont la température est supposée constante et égale à  $T_0$ , et qui joue ainsi le rôle de thermostat.

Si la masse  $M$  est posée *brutalement* sur le piston, comme nous l'avons implicitement envisagé plus haut, ce dernier s'abaisse rapidement puis s'immobilise plus bas après quelques oscillations, alors que le gaz atteint un nouvel équilibre. Pendant cette transformation, le gaz ne passe pas par une suite d'états d'équilibre car à l'intérieur du gaz la pression et la température ne sont plus homogènes, à cause de la compression brutale venant du piston. Les variables d'état ne peuvent donc être définies en cours de transformation. Il s'agit ici d'un exemple typique de transformation *irréversible* qui n'est pas une suite continue d'états d'équilibre et qui n'a pas d'inverse : il faudrait en effet imaginer que la masse  $M$  et le piston remontent tout seuls sans intervention du monde extérieur !

Pour une telle transformation, il est illusoire de vouloir déterminer le travail reçu par le gaz au moyen de variables qui lui sont propres, puisque celles-ci ont des valeurs incontrôlables en cours de transformation.

La nécessité de contrôler parfaitement les variables internes du gaz implique de réaliser une transformation se rapprochant le plus possible d'une transformation réversible. Ceci signifie que

4. Convention "égocentrique" : tous les échanges sont considérés du point de vue du système étudié.

l'opérateur extérieur qui effectue la transformation devra veiller à ce que le gaz soit constamment dans un état d'équilibre *tangent* et pour cela devra intervenir de façon *mesurée*. La pression qui sera appliquée sur le piston devra constamment équilibrer la pression exercée par le gaz lui-même. A chaque étape de la transformation, on aura alors

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}} \quad (2.30)$$

ce qui signifie aussi que la pression développée par l'opérateur ne peut rester constante dans cette transformation. Si le but de la transformation est de disposer une masse  $M$  sur le piston, celle-ci ne devra y être posée que très progressivement. La pression totale exercée par le monde extérieur sur le piston sera alors très différente de la valeur  $P_a + \frac{M'g}{S}$  qui représente ici la pression du gaz à l'état final.

A chaque étape infinitésimale au bout de laquelle le volume aura varié de  $dV$ , le travail infinitésimal reçu par le gaz sera

$$w = -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{gaz}} dV \quad (2.31)$$

et le travail total reçu au cours de la transformation  $\mathcal{T}$  depuis l'état initial  $I$  jusque l'état final  $F$  sera calculé au moyen de l'intégrale

$$\boxed{W^r = - \int_{I \rightarrow \mathcal{T} \rightarrow F} P_{\text{gaz}} dV} \quad (2.32)$$

où la pression  $P_{\text{gaz}}$  devra être exprimée comme une fonction  $f(V)$  du volume, caractéristique de la transformation effectuée. Comme nous le montrerons plus loin, même lorsqu'on se donne à l'avance l'état initial et l'état final, la valeur effective d'un travail *dépend* de la nature de la transformation permettant de joindre ces deux états.

Supposons que le corps de pompe contienne  $n$  moles d'un gaz parfait, dont l'équation d'état est

$$PV = nRT$$

Comme la transformation est supposée réversible, à chaque étape les trois variables  $P$ ,  $V$  et  $T$  sont bien définies et vérifient l'équation d'état. La transformation est ici *isotherme*, et la température du gaz est constamment égale à celle,  $T_0$ , du monde extérieur. Les deux variables  $P$  et  $V$  sont ainsi liées par la relation

$$P = \frac{nRT_0}{V}$$

On en déduit alors

$$W^r = - \int_{V_I}^{V_F} \frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \log \frac{V_F}{V_I} \quad (2.33)$$

qui diffère notablement de l'expression

$$W^i = -P_F(V_F - V_I) \quad (2.34)$$

trouvée précédemment pour le travail reçu dans la transformation irréversible, avec ici

$$P_F = \frac{nRT_0}{V_F} = P_a + \frac{M'g}{S} \quad (2.35)$$

On peut d'ailleurs montrer que le travail réversible  $W^r$  représente un travail *minimum* que l'opérateur extérieur doit développer pour faire passer le gaz de l'état  $I$  à l'état  $F$ , alors que le gaz est en contact thermique avec un thermostat extérieur. Posons en effet  $x = V_I/V_F$ . On a alors

$$W^r = nRT_0 \log x, \quad W^i = -P_F V_F (1 - x) = -nRT_0 (1 - x)$$

d'où

$$W^i - W^r = nRT_0 f(x), \quad \text{avec} \quad f(x) = -\log x - 1 + x \quad (2.36)$$

Montrons que l'on a  $f(x) \geq 0$  pour tout  $x$ . Tout d'abord, on a  $f(1) = 0$ . Ensuite, la dérivée

$$f'(x) = 1 - \frac{1}{x}$$

est nulle si et seulement si  $x = 1$ , valeur pour laquelle  $f(x)$  est donc extremum. Comme la dérivée seconde

$$f''(x) = \frac{1}{x^2}$$

est toujours positive, cet extremum est donc un minimum absolu. On en déduit le résultat annoncé, soit<sup>5</sup>

$$W^i > W^r \quad (2.37)$$

La difficulté de réalisation d'une transformation réversible peut être illustrée de la façon suivante. Découpons la masse  $M$  en  $N$  petites masses  $\delta M = M/N$  avec  $N \gg 1$  et plaçons celles-ci petit à petit sur le piston. Lorsqu'une de ces petites masses est posée sur le piston, la pression du gaz augmente brusquement d'une petite quantité  $\delta P = \delta M g/S$ , et son volume diminue ensuite d'une petite quantité  $\delta V \approx -V \delta P/P$ . La transformation correspondant à cet ajout peut être représentée dans le plan  $P, V$  par une ligne brisée comprenant un premier segment de droite parallèle à l'axe des pressions dont la longueur mesure l'augmentation de pression, et d'un second segment de droite parallèle à l'axe des volumes dont la longueur mesure la diminution de volume résultant de cette compression.

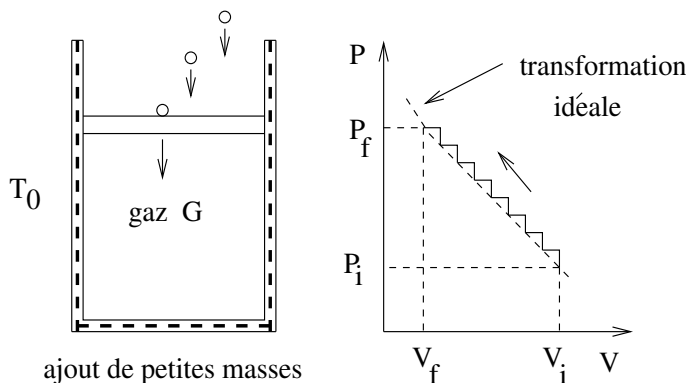


Figure 2.8

Le point représentant l'état final de cette transformation élémentaire se trouve sur la même courbe isotherme de température  $T_0$  que le point représentant l'état initial, puisque le corps de pompe à parois diathermes est en contact avec l'atmosphère extérieure à la température  $T_0$ . Cette opération sera répétée  $N$  fois jusqu'à ce que la totalité de la masse  $M$  soit présente sur le piston. La courbe représentant cette transformation quasistatique est une ligne brisée accolée à la courbe isotherme de température  $T_0$ , et placée au-dessus de celle-ci, comme indiqué sur la figure 2.8.

Comment envisager la transformation inverse? Pour la réaliser, les masses devront être retirées petit à petit du piston. Or, cette action provoque une diminution brusque de pression, suivie

5. Comme il s'agit ici d'une compression,  $W^i$  et  $W^r$  sont positifs. Dans le cas d'une détente, ces grandeurs sont négatives et l'on a alors l'inégalité  $|W^r| > |W^i|$ , montrant que  $|W^r|$  est un travail *maximum* récupérable dans la détente. Nous reviendrons sur ce point dans la chapitre 7.

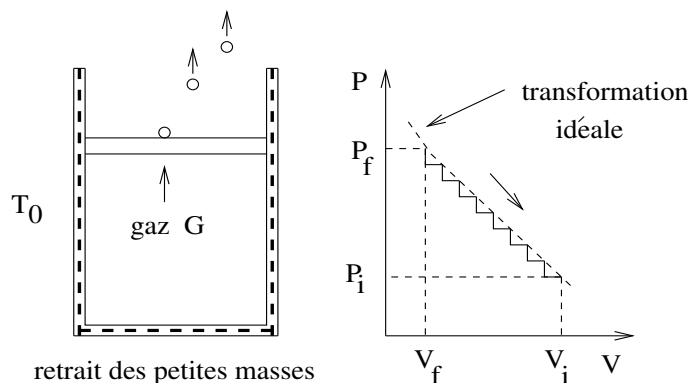


Figure 2.9

d'une augmentation de volume. Aussi, la courbe représentant cette transformation sera une ligne brisée accolée elle aussi à la courbe isotherme de température  $T_0$ , mais située en-dessous de cette dernière, comme indiqué sur la figure 2.9. Cette transformation n'est donc pas strictement l'inverse de la précédente. Elle ne le devient qu'à la limite  $\delta M \rightarrow 0$ , pour laquelle les courbes des deux transformations coïncident avec la courbe idéale isotherme.

## 2.5 Calcul de travaux réversibles pour un gaz parfait

### 2.5.1 Interprétation géométrique du travail dans le diagramme de Clapeyron

Nous avons vu que le travail reçu par un gaz lors d'une transformation réversible  $\mathcal{T}$  le faisant passer d'un état initial  $I$  à un état final  $F$  est donné par

$$W^r = - \int_{I \rightarrow \mathcal{T} \rightarrow F} P dV$$

$P$  étant la pression du gaz et  $V$  son volume. Dans le *diagramme de Clapeyron* (diagramme  $P, V$ ) la transformation est représentée par une courbe  $\mathcal{C}$  partant du point  $I(P_I, V_I)$  représentant l'état initial et s'arrêtant au point  $F(P_F, V_F)$  représentant l'état final. Sur cette courbe,  $P$  et  $V$  sont liés par une certaine relation que nous écrirons sous la forme explicite

$$P = f_{\mathcal{T}}(V)$$

En fait, dans ce diagramme, la courbe  $\mathcal{C}$  est tout simplement une partie du graphe représentant cette fonction  $f_{\mathcal{T}}$ . L'intégrale donnant  $W^r$  s'écrit donc

$$W^r = - \int_{V_I}^{V_F} f_{\mathcal{T}}(V) dV \quad (2.38)$$

On peut donner une interprétation simple de cette intégrale dans le plan  $P, V$  (figure 2.10). Traçons à partir des points  $I$  et  $F$  des parallèles à l'axe des pressions. Ces droites coupent l'axe des volumes aux points  $I'$  et  $F'$  respectivement. D'après l'interprétation d'une intégrale, la valeur absolue de  $W^r$  représente l'aire  $\Sigma$  de la surface se trouvant en dessous de la courbe  $\mathcal{C}$  et comprise entre les segments de droite  $II'$  et  $FF'$ . On voit alors que

♣ si  $V_F > V_I$ , le volume est croissant dans la transformation et  $dV > 0$ . Dans ce cas, à cause du signe “-” dans l'expression de  $W^r$ , le travail reçu est négatif :

$$W^r = -\Sigma \quad (2.39)$$

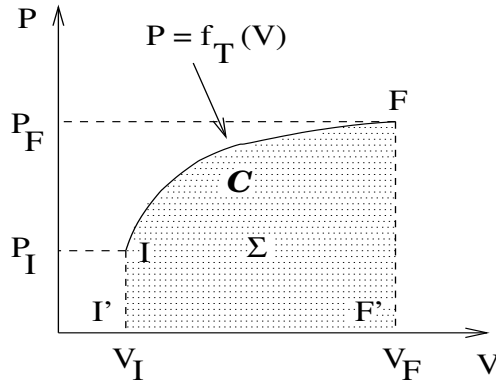


Figure 2.10

♣ si  $V_F < V_I$ , le volume est décroissant,  $dV < 0$  et alors le travail reçu est positif;

$$W^r = +\Sigma \quad (2.40)$$

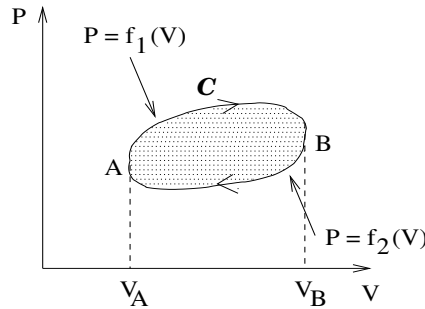


Figure 2.11

Supposons maintenant que le gaz subisse un cycle de transformations réversibles. Dans le plan  $P, V$ , ce cycle sera représenté par une courbe fermée que nous noterons encore  $\mathcal{C}$ .

Comme indiqué sur la figure 2.11, découpons le cycle en deux parties. Le parcours  $A \rightarrow f_1 \rightarrow B$  correspond à la partie “haute” du cycle, où la pression est donnée en fonction du volume par une certaine fonction  $f_1(V)$ , tandis que le parcours  $B \rightarrow f_2 \rightarrow A$  correspond à la partie “basse” du cycle, où l’on a  $P = f_2(V)$ . Il n’est pas utile de représenter sur la figure le point de départ de la transformation, qui est aussi son point final, car ceci est sans importance pour le calcul du travail reçu. Ce dernier a pour valeur absolue l’aire  $\Sigma$  du cycle, et se calcule comme

$$W^r = - \int_{\mathcal{C}} P dV = - \int_{V_A}^{V_B} f_1(V) dV - \int_{V_B}^{V_A} f_2(V) dV = - \int_{V_A}^{V_B} f_1(V) dV + \int_{V_A}^{V_B} f_2(V) dV$$

ou

$$W^r = - \int_{V_A}^{V_B} [f_1(V) - f_2(V)] dV \quad (2.41)$$

On voit alors que si, comme nous l’avons supposé ici, le cycle est parcouru dans le sens des aiguilles d’une montre classique, ou, pour éviter toute incompréhension, dans le sens inverse du sens trigonométrique, le volume est croissant sur la partie haute du cycle, et d’après la formule ci-dessus le travail total sera négatif. Si le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique, le volume décroît sur la partie haute du cycle et le travail total sera alors positif.



$$\begin{aligned} \text{Cycle parcouru dans le sens trigo} &\rightarrow W_{\text{cycle}} > 0 \\ \text{Cycle parcouru dans le sens inverse du sens trigo} &\rightarrow W_{\text{cycle}} < 0 \end{aligned}$$

Le fait que l'on trouve  $W^r \neq 0$  pour un cycle, puisque la valeur absolue de ce travail est donnée par l'aire du cycle, est une preuve que le travail ne peut d'une façon générale être calculé comme la différence des valeurs prises par une éventuelle fonction  $X(P, V)$ . En effet, si c'était vrai, pour un cycle on devrait avoir  $W^r = X(P_F, V_F) - X(P_I, V_I) = 0$ , puisque état initial et état final sont alors identiques. La surface du cycle n'étant pas nulle, cette circonstance ne peut se produire. En fait, du point de vue mathématique,  $-PdV$  est une forme différentielle à deux variables  $P$  et  $V$  s'écrivant

$$A(P, V)dV + B(P, V)dP$$

avec  $A(P, V) = -P$  et  $B(P, V) = 0$ . On sait qu'une telle forme différentielle est la différentielle d'une fonction si et seulement si

$$\frac{\partial A}{\partial P} = \frac{\partial B}{\partial V}$$

Or, ici,

$$\frac{\partial A}{\partial P} = -1, \text{ alors que } \frac{\partial B}{\partial V} = 0$$

La condition n'est donc pas vérifiée et la forme différentielle  $-PdV$  n'est pas une différentielle totale exacte. D'une façon générale donc, le travail reçu par le gaz dans une transformation  $\mathcal{T}$  le menant d'un état  $I$  à un état  $F$  dépend non seulement des variables des états  $I$  et  $F$ , mais aussi de la nature de la transformation  $\mathcal{T}$ . Ce fait sera illustré au paragraphe suivant.

### 2.5.2 Calculs de travaux réversibles pour un gaz parfait

Envisageons tout d'abord une compression isotherme à la température  $T_0$  de  $n$  moles de gaz parfait, depuis un volume  $V_I$  jusqu'à un volume  $V_F$  (figure 2.12). L'état initial  $I$  a pour variables d'état

$$V_I, T_0, P_I = \frac{nRT_0}{V_I}$$

tandis que celles de l'état final  $F$  sont

$$V_F, T_0, P_F = \frac{nRT_0}{V_F}$$

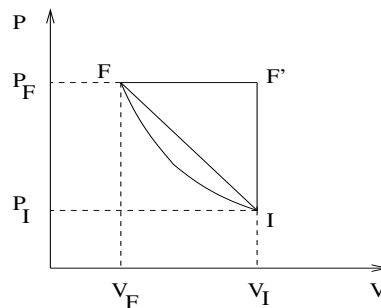


Figure 2.12

Le travail reçu dans cette transformation a déjà été calculé. Il a pour expression

$$W_1 = -nRT_0 \log \frac{V_F}{V_I} \quad (2.42)$$

Comme ici  $V_F < V_I$ , ce travail est positif.

A partir de cet état  $F$ , envisageons une seconde transformation amenant le gaz à l'état  $F'$  de coordonnées

$$V_{F'} = V_I, \quad T_{F'}, \quad P_{F'} = P_F$$

par la transformation isobare  $F \rightarrow F'$ . Le travail  $W_2$  reçu dans cette transformation est la surface du rectangle  $AFF'B$  (figure 2.12), affectée d'un signe "–" puisque  $V$  est alors décroissant :

$$W_2 = -P_F(V_I - V_F) \quad (2.43)$$

Enfin, le gaz est ramené à l'état  $I$  par la transformation isochore  $F' \rightarrow I$ . Dans cette transformation où le volume n'évolue pas, aucun travail n'est échangé.

L'ensemble des trois transformations constitue un cycle, au cours duquel le gaz aura reçu le travail total

$$W_t = W_1 + W_2 = -nRT_0 \log \frac{V_F}{V_I} - P_F(V_I - V_F) \quad (2.44)$$

Le cycle étant parcouru dans le sens inverse du sens trigonométrique, ce travail doit être négatif. D'après le petit calcul effectué au paragraphe 2.4, on vérifie qu'il en est bien ainsi.

Calculons ensuite le travail  $W_4$  que le gaz recevrait dans la transformation réversible  $I \rightarrow F$  représentée dans le plan  $P, V$  par le segment de droite joignant  $I$  et  $F$ . Manifestement, ce travail est égal à la surface du trapèze  $AFIB$ , soit

$$W_4 = \frac{1}{2} (P_F + P_I) (V_I - V_F) \quad (2.45)$$

et de ce fait doit être supérieur à  $W_1$ . On vérifie qu'il en est bien ainsi. Cet exemple illustre le fait que le travail *dépend de la transformation envisagée* pour faire passer un système d'un état initial à un état final définis à l'avance.