

Chapitre E-IV

La thermodynamique avec les deux principes.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site joelsornette.fr

RÉSUMÉ :

Nous montrerons d'abord comment à partir de l'étude du rendement des moteurs thermiques, avec des outils mathématiques minimales et uniquement des expériences de pensée, on a pu faire naître les concepts de température thermodynamique et d'entropie puis définir ces grandeurs, à défaut de leur donner un sens.

Puis nous donnerons une définition totalement axiomatique de ces grandeurs et nous apprendrons à calculer les variations d'entropie entre deux états puis à construire l'expression de la fonction entropie à partir de celle de l'énergie interne et de la donnée de l'équation d'état.

Suivra l'étude documentaire des principales machines thermiques.

Enfin, nous montrerons que l'utilisation conjointe des deux principes de la thermodynamique et du théorème de Schwartz en mathématique est d'une remarquable efficacité dans la construction des expressions des fonctions d'état, même dans le cas les plus saugrenus.

En annexe, nous verrons comment la théorie des jacobiens permet une certaine automatisation des calculs que l'on ne pourra accepter qu'après avoir maîtrisé l'arrière-plan physique.

Table des matières

E-IV La thermodynamique avec les deux principes.	1
1 La genèse du second principe.	5
1.a Le contexte historique.	5
1.b L'apport de Sadi Carnot.	6
1.c Chronologie de la construction des deux principes.	6
2 Présentation historique du second principe.	7
2.a Transformations cycliques.	7
2.b Sources thermiques.	7
2.c Cycles monothermes.	7
2.d Moteurs cycliques dithermes réversibles ou non.	8
2.e Température thermodynamique.	11
2.f Entropie.	14
2.g En guise de conclusion.	17
3 Présentation axiomatisée du second principe.	18
3.a Un premier exemple et la première difficulté.	19
3.b Calcul des variations d'entropies.	20
3.c Détermination a priori de l'entropie.	21
3.d Réduction des inhomogénéités.	22
3.e En guise de conclusion.	24
4 Machines thermiques cycliques bithermes.	24
4.a Moteurs, réfrigérateurs et pompes à chaleur.	24
4.b Cycle de Carnot.	26

4.c	Le cycle frigorifique typique.	32
4.d	Les cycles moteurs réels.	34
4.e	Cycle frigorifique tritherme.	39
5	La puissance de deux principes réunis.	42
5.a	Quelques rappels mathématiques de base.	42
5.b	Coefficients thermodynamiques.	44
5.c	Différentielles et formes différentielles : les conséquences du théo- rème de Schwarz.	45
5.d	Application aux fluides « classiques ».	46
5.e	Réponse à une question déroutante.	51
5.f	Perspectives.	56
6	Annexe : les jacobiens.	56
6.a	Rappel sur la dérivation dans la composition de fonctions de deux variables.	56
6.b	Définitions	57
6.c	Déterminants jacobiens et équation d'état.	59
6.d	Définition conventionnelle des jacobiens.	60
6.e	Jacobiens et fonctions d'état.	62
6.f	Que deviennent les deux principes de la thermodynamique dans cette histoire?	63
6.g	Un exemple d'utilisation.	65
6.h	Bilan des jacobiens.	66

1 La genèse du second principe.

1.a Le contexte historique.

Le XVIIIe siècle (et le tout début du XIXe) a été celui de la naissance de la thermométrie et de la notion de gaz parfait (voir le chapitre E-I sur la température et les échanges thermiques).

Parallèlement, c'est celui de la naissance de la machine à vapeur. La première a été conçue par Thomas SAVERY en 1698 et améliorée par Thomas NEWCOMEN, complétée avec l'invention du piston par Denis PAPIN en 1712 et l'automatisation des vannes d'admission et d'échappement par Henry BEIGHTON en 1718. Elle consiste en un cylindre (noté B sur la figure 1 p. 5) rempli par la vapeur d'eau obtenue par chauffage dans le bouilleur (A) ; la vapeur avec l'aide du contrepoids (K) repousse vers le haut le piston (D). Quand celui-ci est en haut, on ferme le tuyau d'admission de vapeur (C) et on injecte un peu d'eau froide du réservoir (L) par le tuyau (P) que l'on ouvre, ce qui accélère la condensation de la vapeur. Cette condensation crée une chute de pression qui aspire le piston vers le bas, l'eau de condensation étant évacuée par le tuyau (R). Ce mouvement remonte la chaîne (M) qui actionne une pompe au fond de la mine pour en évacuer l'eau. Vous avez sans doute deviné qu'en Angleterre, on est en pleine révolution industrielle et que l'extraction houillère y bat son plein.

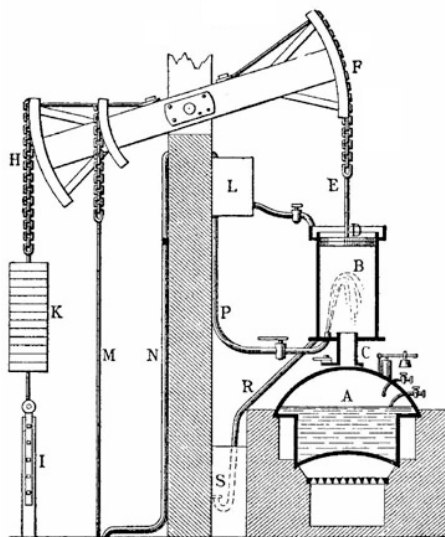


FIGURE 1 – Machine de Newcomen.

Ultérieurement par diverses améliorations entre 1765 et 1788 apportées par James WATT, la machine à vapeur permet les mouvements rotatifs et la première locomotive à vapeur est construite en 1788.

1.b L'apport de Sadi Carnot.

Fils de Lazare CARNOT, mathématicien, physicien, général, révolutionnaire et homme politique, Sadi CARNOT, prénommé ainsi en référence à SAADI, grand poète persan du XIIIe siècle, à ne pas confondre avec son neveu, lui aussi prénommé Sadi qui fut président de la République, attend d'avoir seize ans pour pouvoir concourir et entrer, en 1812, à l'école Polytechnique récemment fondée (1794). En 1824, à l'âge de 27 ans il publie « *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* » où il s'intéresse au rendement des machines thermiques en plein essor.

Bien qu'il croie, comme pratiquement tout le monde à son époque, à l'existence du fluide calorique (voir le chapitre E-I sur la température et les échanges thermiques) et à la conservation de la chaleur, faute de connaître l'équivalence entre chaleur et travail, bref sans avoir pressenti le premier principe, il y pose l'essentiel du matériel qui permettra de construire le second principe, à savoir :

- la nécessité de disposer d'une source froide et d'une source chaude pour construire un moteur,
- les conditions de la réversibilité (cycle constitué de deux isothermes réversibles et de deux adiabatiques réversibles, appelé cycle de CARNOT en son honneur),
- l'augmentation du rendement avec celle de la différence des températures des deux sources,
- la suggestion de construire une échelle de température à partir du rendement des moteurs réversibles.

Malheureusement, sans disposer du premier principe, il ne peut aller plus loin et sa santé fragile provoque son décès précoce huit ans plus tard, en 1832.

1.c Chronologie de la construction des deux principes.

Les grandes étapes ultérieures de la construction de la thermodynamique sont :

- l'équivalence entre chaleur et travail par Robert MAYER en 1842 qui va conduire au premier principe,
- la définition par KELVIN de l'échelle thermodynamique de température,
- la définition de l'entropie par CLAUSIUS en 1865.

Ces deux derniers points sont développés juste après cette chronologie.

2 Présentation historique du second principe.

Mise en garde : bien que cette présentation soit historique, la façon de la présenter à été modernisée pour la débarrasser de ses gaucheries d'une science débutante.

2.a Transformations cycliques.

Une transformation d'un système est une évolution de la valeur de ses paramètres d'état¹ entre des valeurs initiales décrivant l'état initial et des valeurs finales décrivant l'état final.

Une transformation est dite *cyclique* si l'état final est identique à l'état initial. En pratique, il s'agit d'une succession de transformations plus élémentaires, l'état final de l'une servant d'état initial à la suivante et en considérant que la première transformation suit la dernière car une transformation cyclique a vocation à être répétée.

Une transformation cyclique est souvent appelée un *cycle*.

Comme il y a identité entre l'état initial et l'état final, une fonction d'état, comme l'énergie interne et l'enthalpie, a la même valeur au début et à la fin du cycle ; sa variation est donc nulle, soit :

$$\boxed{\text{Pour un cycle, } \Delta U = 0 \text{ et } \Delta H = 0}$$

Dans le bilan des échanges à la fin du cycle, on comptera positivement le travail total W et la chaleur totale Q s'ils sont reçus par le système et négativement s'ils sont fournis par le système à l'extérieur.

Un cycle est dit *récepteur* si W est positif et *moteur* si W est négatif.

2.b Sources thermiques.

Une *source thermique* ou *source de chaleur* est une partie de l'extérieur du système de température uniforme et de capacité calorifique considérablement plus grande que celle du système de sorte qu'un échange thermique qui provoque une modification notable de la température du système n'induit qu'une variation de température indécélable pour la source. Il va de soi qu'une source est un idéal dont on ne peut trouver qu'une bonne approximation.

2.c Cycles monothermes.

Un cycle est dit *monotherme* si le système n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur, ce qui n'exclut pas que l'extérieur comporte d'autres sources ou même

1. En voir la définition au chapitre E-III.

d'autres parties sans les caractéristiques d'une source, pourvu qu'elles n'échangent pas de chaleur avec le système.

Si l'on appelle Q la chaleur reçue par le système dans ses échanges thermiques avec la source et W le travail reçu par le système dans ses échanges mécaniques avec l'extérieur et puisque pour un cycle $\Delta U = 0$, le premier principe entraîne que $W + Q = 0$ soit $Q = -W$.

Le second principe de la thermodynamique, dans sa version historique, est l'affirmation qu'un cycle monotherme ne peut pas être moteur. Le travail total reçu W ne peut pas être négatif, il est donc positif ou nul et puisque $Q = -W$, Q est négatif ou nul.

Second principe : il n'existe pas de cycle monotherme moteur

Pour un cycle monotherme, $W \geq 0$ et $Q = -W \leq 0$

Ce qui veut dire que le système peut recevoir du travail et restituer de la chaleur mais absolument pas recevoir de la chaleur et restituer du travail. Un bateau qui aspirerait l'eau de mer par un entonnoir sous l'étrave, l'injecterait, après l'avoir filtrée pour la débarrasser des poissons, dans une machine à fonctionnement cyclique monotherme (c'est-à-dire en pratique n'utilisant aucune combustion de carburant et se contentant de n'échanger de la chaleur qu'avec l'eau qu'on lui injecte, constituant grossièrement une source), machine qui prendrait de la chaleur à cette eau pour en faire de la glace (servant à conserver le poisson filtré) et la transformerait en travail pour la propulsion, un tel bateau ne serait, hélas, pas conforme au second principe et n'existe donc pas.

2.d Moteurs cycliques dithermes réversibles ou non.

• cycles dithermes moteurs

Un cycle est dit ditherme si le système n'échange de chaleur qu'avec deux sources ; dans la pratique technologique des machines à vapeur, l'une est le milieu ambiant appelé *source froide* de température, dans une échelle² de température non précisée, notée T_f et l'autre une grande masse d'eau chauffée par un foyer, c'est la *source chaude* de température T_c .

On note Q_f et Q_c les chaleurs reçues pendant le cycle par le système de la part des deux sources et W le travail reçu. Puisque c'est un cycle, la variation d'énergie interne est nulle et :

$$W + Q_f + Q_c = \Delta U = 0$$

Si de plus le cycle ditherme est moteur, le travail algébrique reçu est négatif ($W < 0$) d'où :

$$Q_f + Q_c = -W > 0$$

2. voir le chapitre E-I (température et échanges thermiques).

Il est impossible que Q_c soit négatif, ce qui signifierait que, pendant la durée du cycle, de la chaleur soit fournie à la source chaude, ce serait trop beau, le beurre qu'est le moteur et l'argent du beurre que serait cette pompe à chaleur³. En effet, on peut relier les deux sources par un dispositif conducteur de la chaleur (une barre métallique par exemple) dont les caractéristiques soient telles que, pendant la durée d'un cycle, passe de la source chaude à la source froide la chaleur $|Q_c| = -Q_c$. La nouvelle machine constituée de l'ancienne et de la barre est toujours cyclique ditherme, échange toujours le travail W (la barre indéformable n'échange pas de travail) mais la source chaude reçoit désormais $|Q_c|$ de l'ancienne machine et fournit $|Q_c|$ à la barre donc n'échange aucune chaleur avec la nouvelle machine qui serait monotherme (avec la source froide comme unique source) et motrice, en totale contradiction avec le second principe.

Il est impossible que Q_f soit positif, ce qui signifierait que, pendant la durée du cycle, de la chaleur soit prélevée à la source froide, ce serait trop beau, l'argent du beurre serait ici un réfrigérateur⁴. En effet, on peut relier les deux sources par le même dispositif conducteur de façon que, pendant la durée d'un cycle, passe de la source chaude à la source froide la chaleur Q_f . La nouvelle machine constituée de l'ancienne et de la barre est toujours cyclique ditherme, échange toujours le travail W mais la source froide fournit désormais Q_f à l'ancienne machine et reçoit Q_f de la barre donc n'échange aucune chaleur avec la nouvelle machine qui serait monotherme (avec la source chaude comme unique source) et motrice, en totale contradiction avec le second principe.

Pour un cycle ditherme moteur, $W < 0$, $Q_c > 0$, $Q_f < 0$ et $W + Q_c + Q_f = 0$

Remarque : Nous avons utilisé tacitement le principe expérimental que la chaleur se propage spontanément du chaud vers le froid. Dans la présentation historique, c'est un principe indépendant du second principe.

• Rendement d'un cycle moteur ditherme.

La notion de rendement n'est pas une notion physique mais une notion économique née du fait que le matériau (bois, charbon, pétrole, gaz naturel, etc.) de chauffage nécessaire pour créer la source chaude n'est pas gratuit. Le rendement est le rapport de ce que l'on obtient, ici le travail fourni à l'extérieur ($-W$), à ce que l'on investit, ici le matériau de chauffage, soit en pratique la chaleur Q_c fournie par la source chaude. Le rendement r est donc

$$r = \frac{|W|}{|Q_c|} = \frac{-W}{Q_c}$$

3. voir un peu plus loin.

4. voir là aussi un peu plus loin.

• **Rendement d'un cycle moteur ditherme réversible.**

Parmi tous les cycles dithermes moteurs, certains sont réversibles et nous verrons un peu plus loin comment concevoir un tel cycle. Nous allons comparer le rendement d'un cycle ditherme moteur quelconque dont les échanges énergétiques au cours d'un cycle sont notés w , q_f et q_c à celui d'un cycle ditherme moteur réversible particulier dont les échanges énergétiques sont notés w_0 , q_{f0} et q_{c0} .

Le rapport q_c/q_{c0} peut être approché d'aussi près que l'on veut, c'est-à-dire jusqu'à une quasi-égalité, par un nombre rationnel p/n , soit :

$$\frac{q_c}{q_{c0}} = \frac{p}{n} \quad \text{d'où} \quad n q_c = p q_{c0}$$

Fabriquons une nouvelle machine thermique en accouplant les deux par un engrenage dont les nombres de dents soient p et n , de sorte que quand la première effectue n cycles, la seconde en effectue p , ce qui constituera le cycle de la nouvelle machine, et en faisant en sorte que la première tourne à l'endroit et la seconde à l'envers donc en récepteur ; comme la seconde est réversible, les échanges énergétiques changent de signe. Globalement, les échanges énergétiques pour un cycle de la seconde machine sont :

- travail algébrique reçu : $n w - p w_0$
- chaleur algébrique reçue de la source froide : $n q_f - p q_{f0}$
- chaleur algébrique reçue de la source chaude : $n q_c - p q_{c0} = 0$ (cf supra)

Il n'y a plus d'échange thermique avec la source chaude ; le cycle est donc monotherme ce qui permet d'affirmer :

$$n w - p w_0 \geq 0 \quad \text{soit encore} \quad -p w_0 \geq -n w$$

égalité que nous divisons par Q valeur commune positive de $n q_c$ et $p q_{c0}$

$$\begin{aligned} \frac{-p w_0}{Q} &\geq \frac{-n w}{Q} \\ \frac{-p w_0}{p q_{c0}} &\geq \frac{-n w}{n q_c} \\ \frac{-w_0}{q_{c0}} &\geq \frac{-w}{q_c} \end{aligned}$$

où l'on reconnaît les rendements $r_0 = -w_0/q_{c0}$ et $r = -w/q_c$ respectivement du cycle réversible et du cycle quelconque. On en déduit que le rendement d'un cycle réversible est supérieur ou égal à celui d'un cycle quelconque *pour deux sources données*, ce que sous-entend la démonstration.

Soit enfin deux cycles réversibles de rendements r_1 et r_2 . Si l'on applique ce qui précède en considérant que le premier est réversible que le second est un cas particulier de cycle quelconque, alors on peut affirmer que $r_1 \geq r_2$ et si l'on applique ce qui précède en considérant que le second est réversible que le premier est un cas particulier de cycle quelconque,

alors on peut affirmer que $r_2 \geq r_1$. On en conclut que tous les cycles réversibles, pour deux sources données, ont le même rendement.

Pour deux sources données,
tous les cycles dithermes réversibles moteurs ont même rendement
qui est supérieur au rendement de tout autre cycle ditherme moteur.

2.e Température thermodynamique.

• Echelles de température.

L'expérience de tous les jours permet de dire si un corps est plus chaud qu'un autre, donc de classer leurs températures en ordre croissant, mais ne donne pas de moyen de les mesurer.

Plus scientifiquement, on peut adapter ainsi le principe évoqué plus haut : entre deux corps l'échange thermique n'a lieu que dans un seul sens et on appelle le plus chaud est celui qui donne de la chaleur à l'autre et le plus froid celui qui la reçoit. Mais cela ne change rien : on ordonne, on ne mesure pas.

Mesurer une température, c'est se donner une *échelle de température*, c'est à dire convenir entre physiciens d'un phénomène physique mesurable qui varie de façon croissante⁵ quand la température croît, puis déclarer à l'unanimité qu'il y a un lien linéaire⁶ entre la mesure de ce phénomène et la température et choisir deux points fixes avec la même unanimité (fusion de la glace à 0°C et ébullition de l'eau sous pression normale à 100°C ou encore le zéro absolu, défini comme température en dessous de laquelle on ne peut descendre, à 0K et le point triple de l'eau à 273,16 K).

Le premier choix raisonnable fut l'échelle du gaz parfait, après que l'on eut⁷ mis en évidence que le rapport pV/n ne dépendait que de la température ; l'équation d'état du gaz parfait devenant ipso facto⁸ $pV = nRT$ où R est une constante dimensionnée telle que le point triple de l'eau ait 273,16 K comme température.

• Propriété du rendement maximum en tant que fonction des températures.

On a montré précédemment que pour deux sources de températures T_f pour la froide et T_c pour la chaude (l'échelle n'est pas précisée), le rendement des cycles dithermes réversibles moteurs ont tous le même rendement ; c'est dire que celui-ci est une fonction de ces deux

5. ou décroissante, rien ne l'empêche, disons comme les mathématiciens : de façon monotone.

6. affine dirait le mathématicien.

7. sans circonflexe, c'est un passé antérieur de l'indicatif, mode obligatoire après « après que » puisqu'il n'y a pas de doute.

8. ipso facto= par ce fait même.

températures et de rien d'autre, ce que nous traduisons ainsi :

$$r_{\text{rev.}} = F(T_f, T_c)$$

Considérons un moteur cyclique ditherme réversible (on dira réversible tout court par la suite pour alléger) « fonctionnant entre T_f et T_c » avec, pour un cycle, les échanges mécanique et thermiques $W < 0$, $Q_f < 0$ et $Q_c > 0$ de rendement $r = \frac{-W}{Q_c} = F(T_f, T_c)$.

Imaginons une température particulière T_0 très basse, inférieure à T_f et T_c , qui fasse office de référence et un moteur réversible fonctionnant entre T_0 et T_f avec, pour un cycle, les échanges $W_0 < 0$, $Q_0 < 0$ avec la source à T_0 , froide pour lui, et $Q_{f0} > 0$ avec la source à T_f , chaude pour lui, de rendement $r_0 = \frac{-W_0}{Q_{f0}} = F(T_0, T_f)$.

Accouplons ces deux moteurs par un jeu d'engrenages, calculé comme plus haut, de façon à obtenir $Q_f + Q_{f0} = 0$. Ainsi, la source à T_f n'intervient plus et l'on a construit un moteur réversible fonctionnant entre T_0 et T_c avec, pour un cycle, les échanges mécanique et thermiques $W + W_0 < 0$, $Q_0 < 0$ avec la source à T_0 , froide pour lui, et $Q_c > 0$ avec la source à T_c , chaude pour lui de rendement $r' = \frac{-(W+W_0)}{Q_c} = F(T_0, T_c)$.

Des trois relations suivantes :

$$\frac{-W}{Q_c} = F(T_f, T_c)$$

$$\frac{-W_0}{Q_{f0}} = F(T_0, T_f)$$

$$\frac{-(W + W_0)}{Q_c} = F(T_0, T_c)$$

Il n'est pas facile de tirer aisément une conclusion claire ; on va légèrement changer⁹ le point de vue en utilisant le premier principe (rappelons que pour un cycle on a $\Delta U = 0$). Pour la première machine, on a successivement :

$$W + Q_f + Q_c = 0$$

$$\frac{W}{Q_c} + \frac{Q_f}{Q_c} + 1 = 0$$

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

$$\frac{-Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{W}{Q_c} = 1 - F(T_f, T_c) = G(T_f, T_c)$$

9. C'est volontairement que je n'expose pas directement la bonne piste. Suivre toujours l'exposé optimal est anti-pédagogique, il faut apprendre à ses disciples à reconnaître une mauvaise piste et leur montrer comment la quitter en conservant ce qui peut être utile.

où l'on note G la fonction $1 - F$. On raisonne ainsi pour les trois machines et l'on tient compte que l'on a agi de sorte que $Q_{f0} = -Q_f$, on obtient alors :

$$\begin{aligned}\frac{-Q_f}{Q_c} &= G(T_f, T_c) \\ \frac{-Q_0}{Q_{f0}} &= \frac{-Q_0}{-Q_f} = \frac{Q_0}{Q_f} = G(T_0, T_f) \\ \frac{-Q_0}{Q_c} &= G(T_0, T_c)\end{aligned}$$

Or $\frac{-Q_0}{Q_c} = \frac{-Q_f}{Q_c} \frac{Q_0}{Q_f}$ d'où :

$$\begin{aligned}G(T_0, T_c) &= G(T_f, T_c) G(T_0, T_f) \\ G(T_f, T_c) &= \frac{G(T_0, T_c)}{G(T_0, T_f)}\end{aligned}$$

qui est une propriété simple et intéressante de la fonction G : une logique multiplicative.

Puisque T_0 est une température de référence, on peut noter $G_0(T) = G(T_0, T)$; alors le rendement d'un cycle réversible est :

$$r_{\text{rev.}}(T_f, T_c) = 1 - \frac{G_0(T_c)}{G_0(T_f)}$$

• Définition de la température thermodynamique.

On a vu plus haut que Sadi CARNOT avait suggéré de donner une définition thermodynamique de la température et nous allons le faire à partir du rendement d'un cycle ditherme réversible moteur fonctionnant à partir d'une source froide à une température T_0 reproductible (par exemple le point triple de l'eau) et d'une source chaude à la température T à mesurer (ou l'inverse si T correspond à quelque chose de plus froid qu'à ce point triple). Donner une définition, c'est choisir la fonction $G_0(T)$.

Bien que le gaz parfait ne soit qu'un modèle approximatif, l'échelle qu'il a permis de construire c'est avérée pertinente. Avec cette échelle notée T_{GP} , on verra plus loin (il suffit au lecteur de me croire un petit instant) que le rendement du cycle moteur de CARNOT qui est réversible est $1 - \frac{T_{GPf}}{T_{GPc}}$ où T_{GPf} et T_{GPc} sont les températures dans l'échelle du gaz parfait des sources chaude et froide.

Ceci suggère de définir¹⁰ la température thermodynamique $T_{th.}$ par $G_0(T_{th.}) = \frac{K}{T_{th.}}$ où

10. Ce n'est pas la seule définition *possible* mais celle-ci conduit à l'identification de la température du gaz parfait et de la température thermodynamique. Cette identification n'est pas obligatoire mais elle conduit à une continuité dans l'évolution de savoir ; elle n'est pas obligatoire mais indispensable, comme le casque pour les cyclistes. Le second principe ne conduit donc pas à l'identification des deux échelles mais le permet, ce qui n'est pas évident a priori. La thermodynamique statistique donnera une troisième définition qui s'identifiera automatiquement avec les deux premières et c'est donc elle seule qui les unifiera. Un grand merci à François G. dont la question m'a permis d'affiner grandement mon approche sur ce sujet.

K est une constante arbitraire ; alors le rendement d'un cycle réversible est $1 - \frac{T_{th.f}}{T_{th.c}}$. Par comparaison, on en déduit :

$$\frac{T_{th.f}}{T_{th.c}} = \frac{T_{GPF}}{T_{GPC}}$$

$$\frac{T_{th.f}}{T_{GPF}} = \frac{T_{th.c}}{T_{GPC}}$$

et puisque ceci est vrai quelles que soient les deux températures :

$$\frac{T_{th.}}{T_{GP}} = Cte$$

$$T_{th.} = Cte T_{GP}$$

et l'on peut choisir la constante K de la définition de la température de sorte que $T_{th.} = T_{GP}$, c'est-à-dire qu'il y a identité de la température thermodynamique et de celle du gaz parfait.

Quel est l'intérêt de construire une échelle identique à une que l'on connaît déjà ? Il est important : l'échelle du gaz parfait est un choix commode mais totalement arbitraire qui lie la température à un aspect expérimental tandis que l'échelle thermodynamique est un choix théorique qui résulte d'un principe antérieur, le second principe. Un des enjeux de la physique est d'expliquer le monde avec un minimum d'axiomes. C'est ici chose faite.

2.f Entropie.

• Cycles polythermes.

Considérons un système qui effectue un cycle au cours duquel il reçoit un travail W et les chaleurs algébriques Q_i de N sources de températures T_i . Le premier principe appliqué à ce cycle conduit à $W + \sum_1^N Q_i = \Delta U = 0$. Ce cycle recevant de la chaleur de plusieurs source est qualifié de *polytherme*.

Imaginons N machines réversibles, indicées par i , fonctionnant chacune avec une première source commune à une température de référence T_0 et la source indicée par i et recevant le travail w_i , la chaleur q_i de la source à T_0 et $-Q_i$ (l'opposé du Q_i reçu par le cycle polytherme) de la source à T_i .

Considérons la machine complexe formée de l'accouplement de toutes ces machines élémentaires, manifestement elle échange avec chacune des sources à T_i une chaleur $Q_i + (-Q_i) = 0$ et son fonctionnement est donc monothème cyclique avec comme seule source celle à T_0 .

On peut donc affirmer que la chaleur totale reçue de cette source est négative (voir énoncé du second principe) soit :

$$\sum_1^N q_i \leq 0$$

Par définition de la température thermodynamique (cf supra), on peut affirmer que pour chacune de machines réversibles, on a :

$$-\frac{Q_f}{Q_c} = G(T_f, T_c) = \frac{G(T_0, T_c)}{G(T_0, T_f)} = \frac{\frac{K}{T_c}}{\frac{K}{T_f}} = \frac{T_f}{T_c}$$

soit avec les notations utilisées ici :

$$-\frac{q_i}{-Q_i} = \frac{q_i}{Q_i} = \frac{T_0}{T_i}$$

que l'on écrit sans avoir à réfléchir quelle est la source chaude et quelle est la froide car la formule $G(T_f, T_c) = \frac{T_f}{T_c}$ est invariante dans la permutation des indices « c » et « f ».

On peut donc remplacer q_i par $Q_i T_0/T_i$ dans $\sum_1^N q_i \leq 0$ et aboutir à

$$\sum_1^N Q_i \frac{T_0}{T_i} \leq 0$$

soit après simplification par T_0 , positif par essence :

$$\sum_1^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Avec un grand nombre de sources et des chaleurs très petites, on peut remplacer la somme par une intégrale et aboutir à :

Pour un cycle polytherme, $\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} \leq 0$

• Transformations ouvertes.

Soient deux états notés A et B d'un système ; il existe beaucoup de transformations possibles de ce système dont l'état initial soit A et l'état final B , chacune sera notée $\mathcal{T}(A, B)$ avec un indice pour l'identifier, par exemple $\mathcal{T}_i(A, B)$.

On se propose ici de s'intéresser à l'intégrale $\int_{\mathcal{T}_i(A, B)} \frac{\delta Q}{T_s}$ pour ces transformations (on note T_s pour T_{source}).

Soit une transformation réversible $\mathcal{T}_{\text{rev.}}(A, B)$ et $\tilde{\mathcal{T}}_{\text{rev.}}(B, A)$ la transformation inverse obtenue en revenant en marche arrière de B à A en repassant par les mêmes état intermédiaires ; les températures des sources sont les mêmes et les échanges se font à l'envers donc changent de signe, d'où :

$$\int_{\tilde{\mathcal{T}}_1(B, A)} \frac{\delta Q}{T_s} = - \int_{\mathcal{T}_1(A, B)} \frac{\delta Q}{T_s}$$

Soient deux transformations réversibles notées $\mathcal{T}_{r1}(A, B)$ et $\mathcal{T}_{r2}(A, B)$. On peut construire un cycle en passant de A à B par $\mathcal{T}_{r1}(A, B)$ puis de B à A par $\tilde{\mathcal{T}}_{r2}(B, A)$. Pour ce cycle en vertu du paragraphe précédent :

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} = \int_{\mathcal{T}_{r1}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} + \int_{\tilde{\mathcal{T}}_{r2}(B,A)} \frac{\delta Q}{T_s} = \int_{\mathcal{T}_{r1}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} - \int_{\mathcal{T}_{r2}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$$

$$\int_{\mathcal{T}_{r2}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} \geq \int_{\mathcal{T}_{r1}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$$

On peut construire un autre cycle en passant de A à B par $\mathcal{T}_{r2}(A, B)$ puis de B à A par $\tilde{\mathcal{T}}_{r1}(B, A)$ et l'on arrive de la même façon à

$$\int_{\mathcal{T}_{r1}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} \geq \int_{\mathcal{T}_{r2}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$$

La confrontation des deux résultats entraîne que

$$\int_{\mathcal{T}_{r1}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} = \int_{\mathcal{T}_{r2}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$$

c'est-à-dire que l'intégrale a la même valeur pour toutes les transformations réversibles allant de A à B , valeur que l'on notera désormais $\int_{\text{rev.}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$ et qui ne dépend donc que des états A et B et non de la transformation réversible choisie, donc pas des états intermédiaires.

Considérons maintenant une transformation quelconque $\mathcal{T}(A, B)$ et une transformation réversible $\mathcal{T}_r(A, B)$ et considérons le cycle formé par la succession de $\mathcal{T}(A, B)$ et $\tilde{\mathcal{T}}(B, A)$. Pour ce cycle en vertu du paragraphe précédent :

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} = \int_{\mathcal{T}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} + \int_{\tilde{\mathcal{T}}(B,A)} \frac{\delta Q}{T_s} = \int_{\mathcal{T}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} - \int_{\mathcal{T}_r(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$$

$$\int_{\text{rev.}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} = \int_{\mathcal{T}_r(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} \geq \int_{\mathcal{T}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$$

Pour une transformation $\mathcal{T}(A, B)$ quelconque entre deux états A et B déterminés, l'intégrale $\int_{\mathcal{T}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$ est majorée par la valeur commune de cette intégrale obtenue pour toutes les transformations réversibles entre les états A et B .

• Définition de l'entropie.

Nous définirons ainsi la fonction d'état entropie S à partir d'un état de référence arbitraire noté O à l'entropie duquel nous affectons une valeur arbitraire S_0 : à tout état A , nous affectons à son entropie la valeur $S(A) = S_0 + \int_{\text{rev.}(O,A)} \frac{\delta Q}{T_s}$

Soient l'état de référence O et deux états quelconques A et B . La succession d'une transformation réversible allant de O à A et d'une autre allant de A à B est une transformation réversible de O à B , on a donc puisque l'intégrale a même valeur pour toutes les transformations réversibles :

$$\int_{\text{rev.}(O,B)} \frac{\delta Q}{T_s} = \int_{\text{rev.}(O,A)} \frac{\delta Q}{T_s} + \int_{\text{rev.}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$$

$$S(B) - S_0 = S(A) - S_0 + \int_{\text{rev.}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$$

$$\int_{\text{rev.}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} = S(B) - S(A)$$

En reportant dans $\int_{\text{rev.}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} \geq \int_{\mathcal{T}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s}$, on en déduit une conséquence importante du second principe qui est ici un théorème qui deviendra axiome dans la présentation actuellement à la mode¹¹ :

$$\boxed{\int_{\mathcal{T}(A,B)} \frac{\delta Q}{T_s} \leq S(B) - S(A)}$$

Remarque : Si l'on considère un système formé de deux parties identiques, l'entropie du tout est la somme des entropies des moitiés. En effet pour calculer la somme des entropies, on fait évoluer de façon parallèle les deux moitiés du système à partir de leur état de référence afin de calculer leurs entropies et on étudie les échanges thermiques avec leurs extérieurs et pour calculer l'entropie du tout, on suit la même évolution et l'on étudie les échanges thermiques du tout avec son extérieur. Où pourrait résider la différence des deux approches? Dans les échanges entre les deux moitiés, chacune faisant partie de l'extérieur de l'autre. Par symétrie, ces échanges sont nuls. Au vu de cette propriété aisément généralisable, l'entropie est extensive et additive.

2.g En guise de conclusion.

A partir d'un axiome simple et de compréhension immédiate, en n'utilisant que des *expériences de pensée* et avec des outils mathématiques rudimentaires, on est arrivé à une définition théorique de la température thermodynamique ainsi qu'à l'introduction et à la définition d'une nouvelle fonction d'état, l'entropie dont l'utilisation va s'avérer féconde.

Toutefois, on peut reprocher à cette démarche de partir d'une vision technologique et de masquer qu'on a découvert une loi de la nature préexistante à toute utilisation humaine.

Par ailleurs, l'entropie, bien que correctement définie, n'a pas une signification bien claire et reste une entité bien mystérieuse.

11. Il est dans la nature humaine que les enfants rejettent les idées des parents. Il en résulte que la mode est cyclique sur deux générations soit environ cinquante ans. Ne croyez donc pas que j'ai dix ans de retard, en fait j'ai quarante ans d'avance.

3 Présentation axiomatisée du second principe.

Un premier énoncé tourné uniquement vers l'utilisation de l'entropie est celui-ci :

Il existe une fonction d'état extensive additive, appelée entropie et notée S , et une échelle de température, appelée température thermodynamique et notée T , telles que, dans l'évolution élémentaire d'un système recevant algébriquement une chaleur δQ , somme des chaleurs $\delta_3 Q$ reçues¹² au niveau des surfaces $\delta_2 \Sigma$ de la frontière Σ du système où règne une température a priori inhomogène $T_{\text{surf.}}$, la variation élémentaire d'entropie dS vérifie :

$$dS \geq \oint \frac{\delta_3 Q}{T_{\text{surf.}}}$$

Un second énoncé, un peu plus subtil, indique que la variation d'entropie n'est pas due aux échanges avec l'extérieur mais à l'évolution interne du système ; il s'énonce ainsi avec le même début :

Il existe une fonction d'état ... S , et une échelle de température... T , telles que... la variation élémentaire d'entropie dS soit somme ($dS = dS_e + dS_i$) d'un terme d'échange

$$dS_e = \oint \frac{\delta_3 Q}{T_{\text{surf.}}}$$

et d'un terme interne positif ou nul

$$dS_i \geq 0$$

Première remarque : lorsque la température à la surface du système est uniforme, au moins là où les échanges thermiques sont non nuls, le second principe s'allège en

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{surf.}}}$$

Seconde remarque : si la transformation est réversible, la variation d'entropie et les échanges thermiques sont opposés dans la transformation inverse qui vérifie donc :

$$-dS \geq \oint \frac{-\delta_3 Q}{T_{\text{surf.}}}$$

$$dS \leq \oint \frac{\delta_3 Q}{T_{\text{surf.}}}$$

12. Il est parlant, bien que passé à tort de mode, d'indiquer les signes δ lorsqu'on découpe en petits morceaux un infiniment petit. Ici δQ est lié à une durée dt , donc infiniment petit d'ordre 1, on la découpe en petits morceaux relatifs à une aire élémentaire, produit d'un longueur élémentaire dL et d'une largeur élémentaire $d\ell$; ces morceaux sont liés au produit $dt dL d\ell$ donc infiniment petit d'ordre 3. L'intégrale double d'un $\delta_3 Q$ devient naturellement un δQ et l'on décharge ainsi son esprit de la résolution de faux problèmes.

Pour que cette inégalité et celle de la transformation directe soient toutes deux vérifiées, il faut donc :

$$dS = \oint \frac{\delta_3 Q}{T_{\text{surf.}}}$$

De façon générale toute inégalité au sens large déduite du second principe devient une égalité pour une transformation réversible et sera donc une inégalité stricte pour une transformation irréversible. Nous ne jugerons pas utile de le redémontrer au cas par cas.

3.a Un premier exemple et la première difficulté.

Essayons de démontrer à partir de cette formulation que la chaleur s'écoule du chaud vers le froid. Pour simplifier on prend deux corps de températures uniformes T_c pour le chaud et T_f pour le froid avec $T_c > T_f$.

Si on les met en contact pour provoquer l'échange de chaleur, la surface de contact sera commune et de température sans doute intermédiaire entre T_f et T_c donc les corps ne seront plus homogènes et l'étude sera terriblement compliquée. Il est donc nécessaire de se placer dans une situation idéale.

Relions les donc par un fil métallique long et fin, toutes les parois des deux corps autres que celles où le fil est accolé aux corps étant parfaitement isolées, ainsi que la paroi latérale du fil. L'évolution sera très lente et les deux corps pourront rester homogènes à chaque instant. Pendant un temps élémentaire, au niveau où le fil est accolé au corps chaud et où la température est T_c en bonne approximation, il en reçoit une chaleur élémentaire δQ et au niveau il est accolé au corps froid et où la température est T_f en bonne approximation, il lui fournit une chaleur élémentaire $\delta Q'$. Le fil métallique, solide donc incompressible ne reçoit aucun travail et son énergie interne varie de $\delta Q - \delta Q' = dU$ qui sera négligeable (car la masse du fil l'est) par rapport aux énergies internes des deux corps si bien qu'en bonne approximation $\delta Q' = \delta Q$.

Pendant cet instant élémentaire, le corps chaud, homogène, évolue lentement ; on est dans des conditions de réversibilité. Il perd δQ et sa température de surface est la sienne par continuité et son entropie varie donc de

$$dS_c = -\frac{\delta Q}{T_c}$$

De même celle du corps froid varie de

$$dS_f = \frac{\delta Q'}{T_f} = \frac{\delta Q}{T_f}$$

L'entropie du système formé du corps chaud, du corps froid et du fil est la somme des trois entropies (extensivité et additivité de S), la troisième étant négligeable (le fil est petit), d'où

$$dS_{\text{tot.}} = dS_c + dS_f = \frac{\delta Q}{T_f} - \frac{\delta Q}{T_c} = \frac{\delta Q (T_c - T_f)}{T_c T_f}$$

Ce système est isolé, il n'échange aucune chaleur avec l'extérieur mais il est inhomogène donc le second principe indique que :

$$dS_{\text{tot.}} > 0$$

$$\frac{\delta Q (T_c - T_f)}{T_c T_f} > 0$$

Les températures sont positives par essence, la différence $T_c - T_f$ est sémantiquement¹³ positive d'où δQ est positif et l'échange thermique se fait bien du chaud vers le froid.

Dans la présentation axiomatique, cette conclusion est un théorème dont la confirmation expérimentale est le premier acte de validation du principe.

Mais la difficulté à trouver un contexte où l'on puisse le démontrer est typique de la difficulté à utiliser le second principe : celui-ci est en général une inégalité et ne permet pas a priori de calcul de variation d'entropie dans une transformation irréversible. Il va donc falloir utiliser des ruses.

3.b Calcul des variations d'entropies.

Prenons l'exemple d'une transformation manifestement irréversible comme la détente de JOULE-GAY-LUSSAC appliquée à un gaz parfait ; on sait que pour cette transformation l'énergie interne se conserve et donc, pour un gaz parfait, que la température ne varie pas. Disons que l'état initial est caractérisé par une température T_1 , une pression p_1 et un volume V_1 avec une entropie S_1 et l'état final par la même température T_1 , une pression p_2 et un volume V_2 supérieur à V_1 avec une entropie S_2 ; l'équation d'état entraînant que $p_2 V_2 = p_1 V_1$.

Appliqué à cette transformation adiabatique car trop rapide pour que les échanges thermiques aient lieu, le second principe indique que :

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0$$

ce qui ne permet nullement un calcul de ΔS . Comment procéder alors ? Il suffit de se souvenir que l'entropie est une fonction d'état et donc que toutes les transformations de même état initial et de même état final ont même variation d'énergie ; en choisissant celle qui est réversible le tour est joué !

Considérons donc une transformation isotherme réversible de mêmes états initial et final. A tout moment la température du système est homogène et égale à T_1 et la pression homogène, on la note p et elle varie avec le volume V de sorte que $pV = p_1 V_1 = p_2 V_2 = nRT_1$.

13. Le corps le plus chaud est par définition celui qui a la plus grande température.

Pour une transformation élémentaire réversible entre ces états extrêmes, on a, avec un gaz parfait de température homogène constante et un état homogène de pression p :

$$\begin{aligned}dU(T) &= \delta W + \delta Q = -p_{\text{surf.}} dV + \delta Q \\0 &= -p dV + \delta Q \\ \delta Q &= p dV \\dS &= \frac{\delta Q}{T_{\text{surf.}}} = \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{p dV}{T_1} = \frac{n R dV}{V}\end{aligned}$$

d'où par intégration, un résultat que l'on peut présenter de multiples façons :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{p_1 V_1}{T_1} \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = \dots$$

3.c Détermination a priori de l'entropie.

Mais plutôt que d'utiliser la méthode précédente au coup par coup, il est encore plus efficace de déterminer une fois pour toutes¹⁴ la fonction entropie du système considéré.

Prenons l'exemple d'une mole de gaz de VAN DER WAALS¹⁵ dont l'équation d'état et la fonction énergie interne sont :

$$\left(p + \frac{a}{V_{\text{mol.}}^2} \right) (V_{\text{mol.}} - b) = R T$$

$$U_{\text{mol.}} = U_{\text{mol.}}(T, V_{\text{mol.}}) = \int C_{mV}(T) dT - \frac{a}{V_{\text{mol.}}} + Cte$$

Imaginons deux états homogènes infiniment proches et passons de l'un à l'autre par une transformation réversible, on a, en omettant pour alléger l'indice « mol. », et avec une pression et une température surfaciques s'identifiant par continuité avec celles, homogènes, du système :

$$\begin{aligned}dU &= \delta W_{\text{rev.}} + \delta Q_{\text{rev.}} = -p_{\text{surf.}} dV + T_{\text{surf.}} dS = -p dV + T dS \\dS &= \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV\end{aligned}$$

Il est essentiel de comprendre à ce stade que ce résultat, établi grâce à une transformation réversible est valable pour toutes les transformations, réversibles ou non, de mêmes états extrêmes parce que S est une fonction d'état et que sa variation ne dépend justement

14. C'est ce que j'appelle la méthode Indiana Jones : devant un méchant avec un petit sabre, on sort ses poings, devant le suivant avec un sabre moyen, on ressort ses poings mais devant le gros méchant avec un sabre gigantesque, on dégaine son pistolet.

15. voir chapitre E-III.

que de ces états extrêmes. Il faut relire en boucle tout ce chapitre tant que ce raisonnement ne sera pas une seconde nature.

Appliquons cela à un gaz de VAN DER WAALS :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{1}{T} \left(C_V(T) dT + \frac{a}{V^2} dV \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV$$

$$dS = \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV$$

ce qui, dans le cas simple où $C_V(T)$ est une constante notée C_V , donne par intégration terme à terme :

$$S = C_V \ln T + R \ln(V - b)$$

On en déduit que dans une transformation passant d'un état défini par T_1 et V_1 à un état défini par T_2 et V_2 , quels qu'en soient les détails expérimentaux, on a :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right)$$

ce qui permet de répondre à tous les demandes de calcul de variation d'entropie. C'est terriblement efficace.

Première remarque : de $dU = -p dV + T dS$, on déduit $dH = V dp + T dS$ puis la même démarche aboutit à une expression de S en fonction non plus de T et V mais de T et P . Le gaz de VAN DER WAALS s'y prête mal, faute d'une expression de V en fonction de T et p .

Seconde remarque : la démarche précédente permet de calculer l'entropie d'un état homogène ; s'il ne l'est pas, on le découpe menu (par la pensée) de sorte que les morceaux soient suffisamment petits pour qu'on puisse les considérer comme homogènes puis, l'entropie étant additive, il suffit d'additionner, en pratique d'intégrer.

3.d Réduction des inhomogénéités.

Profitons de cette dernière remarque pour monter sur un exemple qui facilite les calculs que l'irréversibilité provient toujours d'une réduction des inhomogénéités.

Considérons un solide de masse M thermiquement isolé. Initialement sa température est non homogène, on peut le considérer comme assemblage de masses élémentaires m_k très petites chacune ayant une température quasiment homogène T_k ; au bout d'un temps plus ou moins long, la température du solide devient homogène avec une valeur notée T_f .

Pour un solide de température homogène de volume V constant, de masse M et dont la capacité thermique massique c va être considérée comme constante, toujours pour se placer dans un cas simple, on a $U(T) = M c (T - T_0) + U(T_0)$ où T_0 est une température de

référence arbitraire (voir chapitre E-III) et, comme ci-dessus, le premier principe conduit, puisqu'à volume constant, on ne reçoit pas de travail, à :

$$dU = M c dT = \delta W_{\text{rev.}} + \delta Q_{\text{rev.}} = 0 + T_{\text{surf.}} dS = T dS$$

$$dS = M c \frac{dT}{T}$$

$$S(T) = M c \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + S(T_0)$$

L'expression de la fonction entropie ayant été établie, étudions l'évolution du système. Dans l'état final, l'énergie interne et l'entropie sont :

$$U_f = M c (T_f - T_0) + U(T_0)$$

$$S_f = M c \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) + S(T_0)$$

et dans l'état initial, on procède par sommation :

$$U_i = \sum_k [m_k c (T_k - T_0) + u_k(T_0)] = U(T_0) + \sum_k m_k c (T_k - T_0)$$

$$S_f = \sum_k [m_k c \ln \left(\frac{T_k}{T_0} \right) + s_k(T_0)] = S(T_0) + \sum_k m_k c \ln \left(\frac{T_k}{T_0} \right)$$

car bien évidemment $\sum_k u_k(T_0) = U(T_0)$ et $\sum_k s_k(T_0) = S(T_0)$.

Le premier principe appliqué à cette transformation sans travail (volume constant) et sans chaleur (isolation) échangés donne, avec $\sum_k m_k = M$:

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q = 0 + 0 = 0$$

$$M c (T_f - T_0) + U(T_0) = U(T_0) + \sum_k m_k c (T_k - T_0)$$

$$\left(\sum_k m_k \right) c (T_f - T_0) = \sum_k m_k c (T_k - T_0)$$

$$T_f = \frac{\sum_k m_k T_k}{\sum_k m_k}$$

La variation d'entropie dans la transformation est

$$\Delta S = S_f - S_i = \left[M c \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) + S(T_0) \right] - \left[S(T_0) + \sum_k m_k c \ln \left(\frac{T_k}{T_0} \right) \right]$$

$$\Delta S = M c \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) - \sum_k m_k c \ln \left(\frac{T_k}{T_0} \right) = \left(\sum_k m_k \right) c \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) - \sum_k m_k c \ln \left(\frac{T_k}{T_0} \right)$$

$$\Delta S = \left(\sum_k m_k \right) c \ln T_f - \sum_k m_k c \ln T_k$$

En reportant l'expression de T_f et en factorisant $M c = \sum_k m_k c$, on a :

$$\Delta S = M c \left[\ln \left(\frac{\sum_k m_k T_k}{\sum_k m_k} \right) - \frac{\sum_k m_k \ln T_k}{\sum_k m_k} \right]$$

La concavité¹⁶ de la fonction logarithme indique mathématiquement que cette expression est positive, comme l'affirme physiquement le second principe dans ce cas où $Q = 0$.

Fondamentalement, c'est la tendance à l'évolution vers l'homogénéité¹⁷ que traduit le second principe.

3.e En guise de conclusion.

Par rapport à l'énoncé historique, l'énoncé axiomatique est détaché de tout contexte technologique et est directement exploitable pour calculer les entropies. On peut toutefois lui reprocher d'une part de définir par une seule loi deux grandeurs, l'entropie et la température thermodynamique et d'autre part de ne donner aucun sens concret à ces grandeurs. C'est la thermodynamique statistique qui le fera.

4 Machines thermiques cycliques bithermes.

4.a Moteurs, réfrigérateurs et pompes à chaleur.

On revient ici à un système d'évolution cyclique, moteur ou récepteur, recevant en un cycle le travail algébrique W et les chaleurs algébriques Q_f et Q_c de deux sources froide et chaude de températures respectives T_f et T_c .

16. Une fonction f est concave si

$$\forall x_1 \quad \forall x_2 \quad \forall \lambda_1 \in \mathbb{R}_+^* \quad \forall \lambda_2 \in \mathbb{R}_+^* \quad f \left(\frac{\lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) > \frac{\lambda_1 f(x_1) + \lambda_2 f(x_2)}{\lambda_1 + \lambda_2}$$

et on en déduit par récurrence

$$\forall x_i \quad \forall \lambda_i \in \mathbb{R}_+^* \quad f \left(\frac{\sum_i \lambda_i x_i}{\sum_i \lambda_i} \right) > \frac{\sum_i \lambda_i f(x_i)}{\sum_i \lambda_i}$$

17. tout au moins pour les systèmes faiblement couplés où l'énergie est additive

Le premier principe appliqué à ce cycle (dont l'état final s'identifie à l'état initial) conduit à :

$$W + Q_f + Q_c = U_{\text{fin.}} - U_{\text{init.}} = 0$$

Il s'agit d'un cycle moteur si le système fournit à l'extérieur un travail positif donc reçoit un travail négatif et d'un cycle récepteur sinon. On a donc un cycle

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{moteur si} & W < 0 \quad \text{d'où} \quad Q_f + Q_c > 0 \\ \text{récepteur si} & W > 0 \quad \text{d'où} \quad Q_f + Q_c < 0 \end{array} \right.$$

De même le second principe conduit à :

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq S_{\text{fin.}} - S_{\text{init.}} = 0$$

d'où un cycle

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{irréversible si} & \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0 \\ \text{réversible si} & \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0 \\ \text{impossible si} & \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} > 0 \end{array} \right.$$

Il est intéressant de consigner ces résultats dans le diagramme 2 p. 26 portant Q_f en abscisse et Q_c en ordonnée.

Au dessus de la droite CD de réversibilité, d'équation $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$ ou $Q_c = -\frac{T_c}{T_f} Q_f$ et dont la pente a une valeur absolue supérieure à l'unité, se trouve la zone thermodynamiquement impossible dessinée en rouge.

Au dessus de la droite AB , d'équation $Q_f + Q_c = 0$ ou $Q_c = -Q_f$ et dont la pente a une valeur absolue égale à l'unité, se trouve la zone des moteurs dont la seule partie qui soit thermodynamiquement possible est sous la droite CD et dessine le « coin » AOC , dessiné en vert.

Dans la zone thermodynamiquement possible et non motrice, le « coin » DOE , dessiné en bleu, correspond à une machine qui reçoit de la chaleur de la source froide ($Q_c > 0$) et en fournit à la source chaude ($Q_f < 0$), bref qui permet le passage contre nature de chaleur du froid vers le chaud, il s'agit selon le point de vue d'un réfrigérateur ou d'une pompe à chaleur. Physiquement c'est la même machine ; du reste certaines municipalités utilisent une patinoire comme source froide et une piscine comme source chaude, la machine est réfrigérateur pour la première et pompe à chaleur pour la seconde ; ces municipalités-là font des bénéfices tandis que celles qui n'ont qu'une patinoire ou qu'une piscine sont en déficit et augmentent les impôts locaux... toutefois les premières ne pensent pas à les baisser.

La dernière zone, dessiné en orange est thermodynamiquement possible mais ne présente pas d'intérêt.

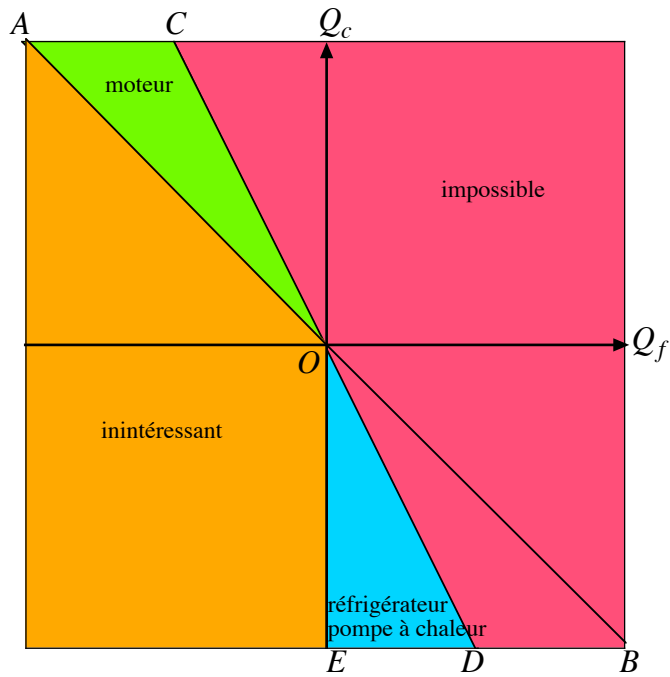


FIGURE 2 – Machines cycliques dithermes.

4.b Cycle de Carnot.

- Cycle de Carnot.

A quelle condition un cycle ditherme est-il réversible? Une première condition est qu'il ne soit pas trop rapide pour qu'à tout moment le système ait une pression et une température uniformes (ou soit constitué de sous-systèmes uniformes isolés les uns des autres). Une seconde est que les échanges mécaniques soient réversibles, pour cela il faut et il suffit que les pressions de part et d'autre des parois mobiles (pour permettre cet échange) soient identiques; cela dit, si c'est vrai les vitesses de ces parois sont infiniment lentes et donc si cette seconde condition est réalisée, la première l'est aussi. Une dernière est que les échanges thermiques soient réversibles, pour cela il faut et il suffit que les températures de part et d'autre des parois non isolées (pour permettre cet échange) soient identiques.

Cette dernière condition, pour un cycle ditherme, semble impliquer que le système reste constamment à la température d'une des deux sources ou de l'autre, donc soit constitué de transformations isothermes réversibles. Mais il faut bien à un moment ou un autre que le fluide change de température dans un sens puis dans l'autre pour que le cycle soit ditherme et non monotherme; au vu de la remarque précédente, la seule façon d'obtenir la réversibilité pendant ces phases de changement de température est de bloquer les échanges thermiques donc d'effectuer des transformations adiabatiques réversibles.

Un cycle ditherme réversible est donc constitué de deux isothermes réversibles, l'une à la température chaude et l'autre à la température froide, et de deux adiabatiques réversibles l'une à température croissante, l'autre à température décroissante. Un tel cycle est appelé *cycle de Carnot*.

Remarque : un cycle réversible est forcément lent pour assurer l'homogénéité du système ; il ne se prête donc pas aux utilisations technologiques. Un moteur réel ou une machine thermique réelle est fondamentalement irréversible de par sa vitesse de fonctionnement.

• **Diagramme entropie-température.**

Si l'on représente les états successifs du fluide dans un diagramme portant son entropie en abscisse et sa température en ordonnée, les transformations isothermes réversibles sont représentées par des segments horizontaux et les adiabatiques réversibles qui sont des isentropiques (car $\Delta S \geq \oint \delta Q/T$ devient une égalité pour une transformation réversible et $\delta Q = 0$ pour une adiabatique donc $\Delta S = \oint \delta Q/T = 0$) des segments verticaux ; un cycle de CARNOT est donc représenté par un rectangle $ABCD$ aux côtés horizontaux ou verticaux comme sur la figure 3 p. 27.

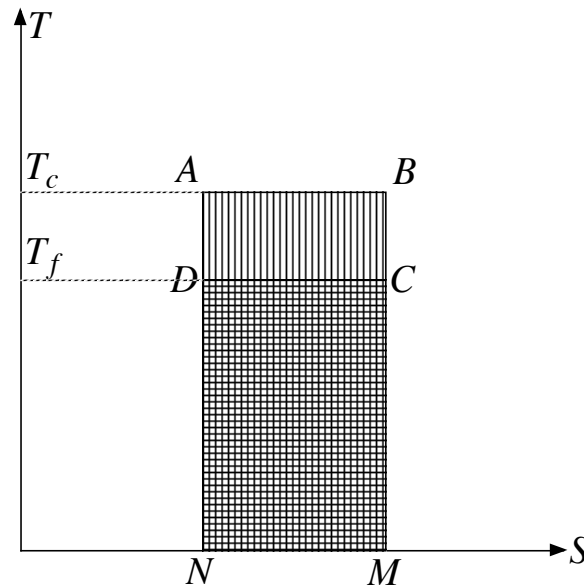


FIGURE 3 – Cycle de Carnot, diagramme S-T.

Comment savoir si le cycle est moteur ou récepteur ? On part du premier principe qui donne $-W = Q_f + Q_c$, le cycle est moteur si $-W$ est positif donc $Q_f + Q_c$ est positif, il est récepteur sinon.

La chaleur reçue de la source chaude pendant l'isotherme *réversible* à T_c est

$$Q_c = \int_{AB} \delta Q = \int_{AB} T dS = \pm \text{Aire}_{NABM}$$

avec l'interprétation classique d'une intégrale comme une aire. Le signe est positif si l'on va dans le sens croissant de A vers B , négatif sinon ; cette aire est hachurée verticalement sur la figure.

De même la chaleur reçue de la source froide pendant l'isotherme *réversible* à T_f est

$$Q_c = \int_{CD} \delta Q = \int_{CD} T dS = \pm \text{Aire}_{NDCM}$$

avec un signe est positif si l'on va dans le sens croissant de D vers C , négatif sinon ; cette aire est hachurée horizontalement sur la figure, avec superposition des hachures.

Si l'on tourne dans le sens $ABCD A$, la première aire est comptée positivement, la seconde négativement et le total algébrique est l'aire du rectangle $ABCD A$ compté positivement ; le cycle est alors moteur. Il est récepteur si l'on tourne dans l'autre sens.

• Rendement et efficacité.

On a vu plus haut (approche historique) que le rendement d'un moteur est défini par :

$$r = \frac{|W|}{|Q_c|} = \frac{-W}{Q_c}$$

ce qui donne ici :

$$r = \frac{\text{Aire}_{ABCD}}{\text{Aire}_{ABMN}} = \frac{(S_M - S_N)(T_c - T_f)}{(S_M - S_N)T_c} = \frac{(T_c - T_f)}{T_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

et l'on retrouve ainsi, sans calculs, le résultat établi alors.

Pour un réfrigérateur ou une pompe à chaleur (le cycle est parcouru dans le sens $BADCB$), on parle d'*efficacité*, notée e , au lieu de *rendement* car le sens des échanges donne un résultat qui est supérieur à l'unité. Ce que l'on paie et qui est au dénominateur est le travail, soit avec les conventions de signe pour les aires inversées par rapport au cycle moteur, $W = \text{Aire}_{ABCD} = (S_M - S_N)(T_c - T_f)$ et ce que l'on cherche à obtenir est la chaleur fournie à la source chaude pour une pompe à chaleur soit $-Q_c = \text{Aire}_{ABMN} = (S_M - S_N)T_c$ ou la chaleur prélevée à la source froide pour un réfrigérateur soit $Q_f = \text{Aire}_{DCMN} = (S_M - S_N)T_f$. Le rendement d'une pompe à chaleur réversible est donc $e = \frac{T_c}{T_c - T_f}$ et celui d'un réfrigérateur réversible $e = \frac{T_f}{T_c - T_f}$.

Remarque : de façon implicite, les calculs ont été menés avec l'échelle de température thermodynamique, celle du second principe.

• Diagramme volume-pression.

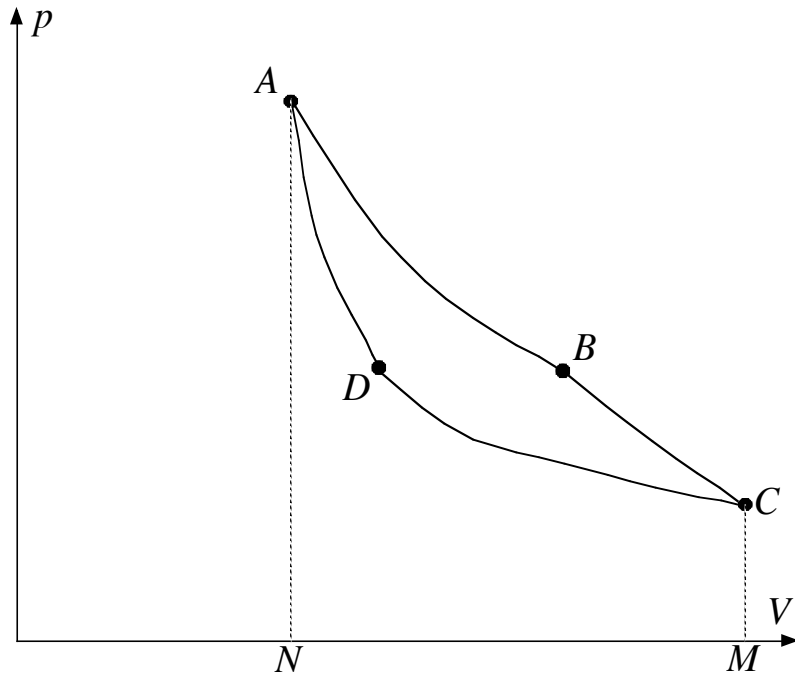


FIGURE 4 – Cycle de Carnot, diagramme V-p.

On peut aussi tracer le cycle dans un diagramme avec le volume V en abscisse et la pression p en ordonnée comme le montre la figure¹⁸ 4 p. 29. On a pris le cas où le système est un gaz parfait ; les isothermes sont les arcs AB et CD et les adiabatiques les arcs BC et DA .

Contrairement au diagramme S - T , on ne lit pas les chaleurs échangées de façon exploitable pour le calcul des rendements et efficacités. Le travail algébriquement fourni à l'extérieur est

$$-W = - \int_{ABCD} \delta W = \int_{ABCD} p dV = \int_{ABC} p dV + \int_{CDA} p dV$$

Si l'on tourne dans le sens $ABCD$, alors :

$$-W = \text{Aire}_{NABCM} - \text{Aire}_{NADBM} = \text{Aire}_{ABCD}$$

et le cycle est moteur ; il est récepteur si l'on tourne dans l'autre sens.

¹⁸. Mon logiciel de dessin est rustique et ne trace correctement que les ellipses !

• **Températures thermodynamique et du gaz parfait.**

On se propose ici de monter l'identité de la température thermodynamique et de celle du gaz parfait. Pour cela, nous étudierons un cycle de CARNOT effectué avec un gaz parfait dont nous calculerons le rendement avec la température du gaz parfait et nous trouverons la même formule que celle établie avec la température thermodynamique.

Avec l'échelle de température du gaz parfait, l'équation d'état est, par définition de cette échelle, $pV = nRT$ et l'énergie interne ne dépend que de la température $U = U(T)$ et l'on note $\frac{dU}{dT} = nC_{Vm}(T)$.

Pour une transformation adiabatique réversible comme celle qui va du point B à la température chaude T_c au point C à la température froide T_f , on a, pour une étape élémentaire allant de l'état (V, T) à l'état $(V + dV, T + dT)$, d'après le premier principe :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ nC_{Vm}(T) dT &= -pdV + 0 = -\frac{nRT}{V} dV \\ \frac{C_{Vm}(T) dT}{RT} &= -\frac{dV}{V} \end{aligned}$$

d'où, par intégration sur BC , après changement de signe (donc inversion des bornes d'intégration) :

$$\ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) = \int_{T_f}^{T_c} \frac{C_{Vm}(T) dT}{RT}$$

et de même pour l'adiabatique réversible DA de mêmes températures extrêmes :

$$\ln\left(\frac{V_D}{V_A}\right) = \int_{T_f}^{T_c} \frac{C_{Vm}(T) dT}{RT}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) &= \ln\left(\frac{V_D}{V_A}\right) \\ \frac{V_C}{V_B} &= \frac{V_D}{V_A} \end{aligned}$$

et aussi :

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

qui servira un peu plus loin.

Par ailleurs, pour l'adiabatique BC , on a :

$$W_{BC} = (U_C - U_B) - Q_B^C = nR(T_f - T_c) - 0 = nR(T_f - T_c)$$

et de même

$$W_{DA} = n R (T_c - T_f)$$

Pour l'isotherme AB à la température T_c , on a :

$$W_{AB} + Q_{AB} = U_B - U_A = U(T_c) - U(T_c) = 0$$

et aussi :

$$W_{AB} = - \int_A^B p dV = - \int_A^B \frac{n R T_c}{V} dV = -n R T_c \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

De même pour l'isotherme réversible CD à la température T_f , on a, en se souvenant que $\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$:

$$W_{CD} + Q_{CD} = 0$$

$$W_{CD} = -n R T_f \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) = n R T_f \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

Faisons le bilan des trois échanges :

$$Q_c = Q_{AB} = -W_{AB} = n R T_c \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$Q_f = Q_{CD} = -W_{CD} = -n R T_f \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = -n R (T_c - T_f) \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

et le rendement est :

$$r = \frac{-W}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

qui est bien, avec la température du gaz parfait, le même résultat que celui obtenu avec la température thermodynamique, ce qui assure l'identité des échelles (pourvu qu'on choisisse la même valeur pour le point triple de l'eau, faute de quoi les deux échelles ne sont pas égales mais proportionnelles car elles donnent les mêmes rapports).

Remarque : il n'a pas eu besoin pour cette démonstration de prendre un gaz parfait particulier où C_{V_m} soit constant. On le fait souvent dans les cours d'apprentissage pour que les calculs ne cachent pas la physique ; dans ce contexte, c'est acceptable mais ça ne l'est pas ici dans ce cours de synthèse des connaissances.

4.c Le cycle frigorifique typique.

Dans la pratique des machines cycliques, plutôt qu'un système subissant en bloc chacune des différentes étapes du cycle, on a affaire à un système remplissant une canalisation (en donnant à ce terme un sens très large) en forme de boucle qu'il parcourt dans un écoulement permanent (en tout point de la canalisation, la température et la pression ne dépendent pas du temps) et c'est chaque portion de fluide qui, en faisant un tour de canalisation subit les différentes étapes du cycle. Moyennant une petite adaptation, ce qui précède s'applique.

Considérons une portion du système comprise, à un instant initial t_1 entre deux sections A et B de la canalisation. A un instant ultérieur t_2 , elle s'est déplacée et se retrouve entre les sections A' et B' , comme l'indique la figure 5 p. 32.

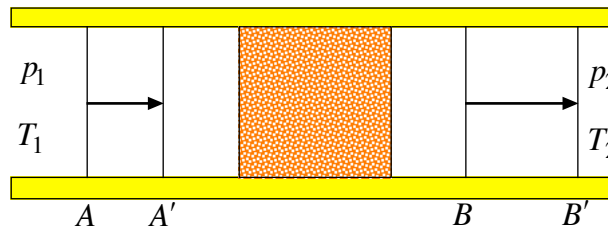


FIGURE 5 – Ecoulement permanent.

Sa masse n'a pas varié, on peut donc écrire avec des conventions d'écriture évidentes et puisque la masse est une grandeur additive :

$$M(AB, t_1) = M(A'B', t_2)$$

$$M(AA', t_1) + M(A'B, t_1) = M(A'B, t_2) + M(BB', t_2)$$

Or le régime est permanent, c'est-à-dire que la masse dans une tranche fixe de la canalisation ne dépend pas du temps, en particulier $M(A'B, t_1) = M(A'B, t_2)$ que l'on notera désormais $M(A'B)$. On a donc :

$$M(AA') + M(A'B) = M(A'B) + M(BB')$$

$$M(AA') = M(BB')$$

Cette masse est proportionnelle au temps écoulé et, en introduisant le *débit massique* noté D_m , on peut noter :

$$M(AA') = M(BB') = D_m (t_2 - t_1)$$

De la même façon, la variation d'énergie interne du système est :

$$\Delta U = U(A'B', t_2) - U(AB, t_1) = [U(A'B, t_2) + U(BB', t_2)] - [U(AA', t_1) + U(A'B, t_1)]$$

$$\Delta U = [U(A'B) + U(BB')] - [U(AA') + U(A'B)] = U(BB') - U(AA')$$

La chaleur reçue par la portion de système entre t_1 et t_2 est, en introduisant la puissance thermique $P_{\text{th.}}$, indépendante du temps, reçue à travers les parois de cette portion de canalisation, $Q = P_{\text{th.}}(t_2 - t_1)$.

Dans le cas où la « canalisation » est en fait un cylindre à paroi mobile, le travail reçu (échange avec l'extérieur) entre t_1 et t_2 est, en introduisant la puissance mécanique $P_{\text{méc.}}$, indépendante du temps, reçue à travers les parois de cette portion de canalisation, $W = P_{\text{méc.}}(t_2 - t_1)$.

Au niveau de la section A , le travail (échange avec l'extérieur de la portion de système mais interne au système) s'écrit $-p_1 V_{\text{balayé}}$ avec $V_{\text{balayé}} = -V(AA')$ car ce volume est entré dans la tranche AB , d'où, de ce côté, un travail $p_1 V(AA')$ que nous rebaptisons $p(AA')V(AA')$ car p_1 est la pression qui règne dans la tranche AA' . De la même façon le travail au niveau de la section B s'écrit $-p(BB')V(BB')$ avec un signe négatif car le volume balayé est sorti du volume total initial.

Enfin les vitesses macroscopiques sont en pratiques assez faibles et a fortiori¹⁹ les énergies cinétiques sont négligeables.

L'application du premier principe à la portion de système étudiée conduit alors, en introduisant l'enthalpie $H = U + pV$, à :

$$\Delta U = W + Q$$

$$U(BB') - U(AA') = p(AA')V(AA') - p(BB')V(BB') + P_{\text{th.}}(t_2 - t_1) + P_{\text{méc.}}(t_2 - t_1)$$

$$U(BB') + p(BB')V(BB') = U(AA') + p(AA')V(AA') + P_{\text{th.}}(t_2 - t_1) + P_{\text{méc.}}(t_2 - t_1)$$

$$H(BB') - H(AA') = P_{\text{th.}}(t_2 - t_1) + P_{\text{méc.}}(t_2 - t_1)$$

puis en utilisant l'enthalpie massique notée h :

$$M(BB')h(BB') - M(AA')h(AA') = P_{\text{th.}}(t_2 - t_1) + P_{\text{méc.}}(t_2 - t_1)$$

$$D_m(t_2 - t_1)[h(BB') - h(AA')] = P_{\text{th.}}(t_2 - t_1) + P_{\text{méc.}}(t_2 - t_1)$$

$$h(BB') - h(AA') = \frac{P_{\text{th.}}}{D_m} + \frac{P_{\text{méc.}}}{D_m}$$

que l'on peut reformuler ainsi, puisque l'enthalpie massique est intensive et homogène en amont et en aval :

$$h_B - h_A = w + q$$

où w et q sont le travail et la chaleur reçus dans le temps où l'unité de masse parcourt la canalisation que l'on appellera travail et chaleur massiques.

19. (petit)² = très petit ; de même que (grand)² = très grand.

Il suffit dans ce qui précède de remplacer l'énergie interne par l'enthalpie massique et les travaux et chaleurs par cycle par les travaux et chaleurs massiques. On est intimement persuadé que le lecteur sera à la hauteur.

Dans le cas d'une machine frigorifique, le fluide utilisé est facilement liquéfiable. La canalisation est séparée en une zone à haute pression et une zone à basse pression. Dans le bas des deux zones, le fluide est liquide (rouge ou bleu foncé sur la figure 6 p. 35) et surmonté de gaz (rouge ou bleu clair) ; côté haute pression (rouge) la température est T_h et la pression p_h , pression de l'équilibre diphasé à T_h et côté basse pression (bleu) la température est T_b et la pression p_b , pression de l'équilibre diphasé à T_b . Ces deux zones ont des parois fixes (donc pas de travail échangé avec l'extérieur) en forme de serpentin pour permettre les échanges thermiques respectivement avec la source chaude à la température $T_c < T_h$ qui reçoit de la chaleur (le gaz se refroidit et se condense, on est dans le *condenseur*) et la source froide à la température $T_f > T_b$ qui fournit de la chaleur (le liquide se rechauffe et se vaporise, on est dans l'*évaporateur*). Les équilibres thermiques étant lents par nature, au contraire de la pression, la température du gaz n'est pas forcément uniforme ; côté haute pression elle est celle d'équilibre (T_h) en bas, au niveau du liquide, mais peut être légèrement inférieure en haut de la canalisation ; côté basse pression elle est celle d'équilibre (T_b) en bas, au niveau du liquide, mais peut être légèrement supérieure en haut de la canalisation.

Du côté bas, les deux zones sont séparées par un obstacle, en gros un tout petit trou qui freine l'écoulement, c'est le *détendeur*. Il n'y a pas de paroi déformable, donc pas d'échange de travail avec l'extérieur, et le dispositif est très petit et a donc des échanges thermiques négligeable par rapport à ceux des serpentins ; on a donc affaire, le lecteur l'a reconnue, à une détente de JOULE-THOMSON. En pratique, il en sort du liquide avec des bulles de gaz.

Du côté haut, les deux zones sont séparées par un *compresseur*. Il y a une paroi déformable, donc échange de travail avec l'extérieur, et les échanges thermiques assez petits sans être négligeables par rapport à ceux des serpentins ; on modélise souvent par une compression adiabatique réversible ; ça n'en est pas une mais ça donne des résultats raisonnablement proches de ceux obtenus dans la réalité technologique et sans se « prendre la tête ».

Tout ceci est résumé par la figure 6 p. 35.

Tout ceci mérite bien sûr quelques applications numériques mais celles-ci ne prennent tout leur sens que si l'on connaît bien les propriétés des changements d'état. On se contente donc ici de l'aspect qualitatif, l'aspect quantitatif sera traité, c'est promis, dans le chapitre E-V sur les équilibres diphasés.

4.d Les cycles moteurs réels.

- **La machine à vapeur.**

C'est presque la même chose que pour la figure précédente (figure 6 p. 35) sauf que l'on tourne dans l'autre sens et que le détendeur est remplacé par une pompe (du genre

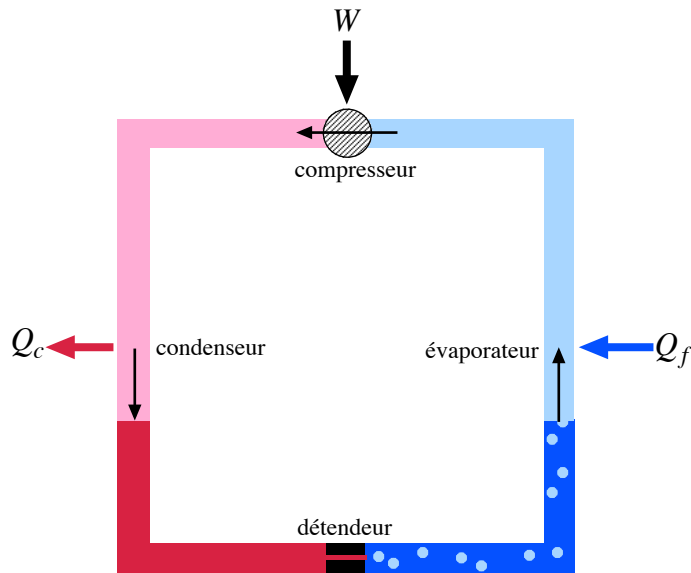


FIGURE 6 – Écoulement permanent.

seringue) qui aspire de l'eau froide (bleu foncé, mais sans les bulles bleu clair) contenue dans la chambre de condensation (voir plus loin) et l'injecte à haute pression (rouge foncé) dans le *bouilleur* où l'eau se vaporise (rouge clair). Le compresseur tourne à l'envers et ça n'en est plus un : il aspire la vapeur d'eau à haute pression qui repousse le piston et fournit un travail important ; idéalement on continue jusqu'à retrouver la basse pression (la pression atmosphérique) ; en pratique ça nécessiterait des déplacements trop importants et on limite la course du piston. On ferme la soupape d'admission et on ouvre celle d'échappement, la vapeur se détend brusquement et se liquéfie partiellement (apparition de gouttelettes à dessiner en bleu foncé) puis est refoulée par le piston dans la *chambre de condensation*, ce qui consomme du travail mais moins (basse pression) celui fourni précédemment. On laisse le soin au lecteur de faire un dessin avec ses crayons de couleurs.

On peut décomposer le cycle en :

- une augmentation de pression isochore du liquide (incompressible)
- une vaporisation isobare, isotherme (équilibre liquide-vapeur à haute pression)
- une détente, vaguement proche d'une adiabatique réversible (la vapeur pousse le piston)
- une brusque chute de pression à volume constant (ouverture de la soupape d'échappement)
- une condensation isobare, isotherme (équilibre liquide-vapeur à basse pression)

Il s'agit du cycle de RANKINE.

Une variante classique est que la dernière étape se fasse en rejetant à l'extérieur ce qui s'échappe du piston et en rajoutant de l'eau de temps à autre dans le bouilleur ; ce n'est

plus un cycle mais les étapes essentielles (vaporisation de l'eau par un apport thermique Q_f et fourniture de travail W lors de l'aller-retour du piston) ne sont pas modifiées et le rendement ne change pas.

Il va sans dire que diverses considérations d'ordre technologique modulent ce qui vient d'être dit mais ce n'est pas l'objet de ce cours.

• Le moteur à explosion.

Dans la machine à vapeur, l'eau est chauffée par une combustion sous un réservoir et une partie non négligeable de la chaleur dégagée est perdue dans les gaz de combustion qui s'échappent encore chauds, ce qui réduit le rendement pratique. D'où l'idée de provoquer la combustion à l'intérieur même le système, on réalise ainsi un moteur à *combustion interne*. Le premier moteur à explosion a été construit par Etienne LENOIR en 1860 dans une version à deux temps et en 1883 dans une version à quatre temps qui permit de gagner Joinville-le-Pont à partir de Paris (9 km) dans le temps record de... trois heures. Sans entrer dans trop de détails, sachez que la différence entre deux et quatre temps est technologique et non physique : dans la version à deux temps, les deux faces du piston sont utilisées de sorte que deux temps en valent quatre.

Pour le moteur à quatre temps, tout se passe dans une chambre de combustion cylindrique fermée en bas par un piston mobile entraînant par un système bielle-manivelle le vilebrequin du moteur et en haut par deux soupapes l'une servant à l'admission d'un mélange combustible-comburant, l'autre à l'échappement des gaz brûlés. Une bougie crée une étincelle au moment opportun. Ceci est résumé par la figure 7 p. 37.

Le cycle, connu sous le nom de cycle de BEAU DE ROCHAS et dont on suivra l'évolution sur le diagramme 8 p. 38 (portant en abscisse le volume *de la chambre de combustion* et en ordonnée la pression qui y règne), est le suivant :

- premier temps (au sens technologique, soit un demi tour du vilebrequin), branche AB sur le diagramme : le piston part de la position haute et descend vers la position basse, la soupape d'admission ouverte, celle d'échappement fermée. Il y a aspiration, quasiment à la pression atmosphérique, d'un mélange d'air et d'essence. La soupape d'admission se ferme et c'est ici que commence le « cycle » proprement dit car le système est désormais fermé.
- deuxième temps, branche BC : le piston remonte jusque la position haute, soupapes fermées ; c'est rapide donc les échanges thermiques n'ont pas le temps de se faire et la transformation est pratiquement adiabatique ; le mélange reste à peu près homogène (en très gros c'est parce que la vitesse de déplacement du piston est largement subsonique) et la transformation est pratiquement réversible.
- à ce moment une étincelle éclate à la bougie et le mélange explose de façon quasi-instantanée ; le piston n'a pas le temps de bouger et c'est à volume constant que s'élèvent considérablement la température et la pression (branche CD).
- troisième temps, branche DE : le piston est violemment repoussé par les gaz brûlés jusque sa position basse de façon quasiment adiabatique réversible pour les mêmes

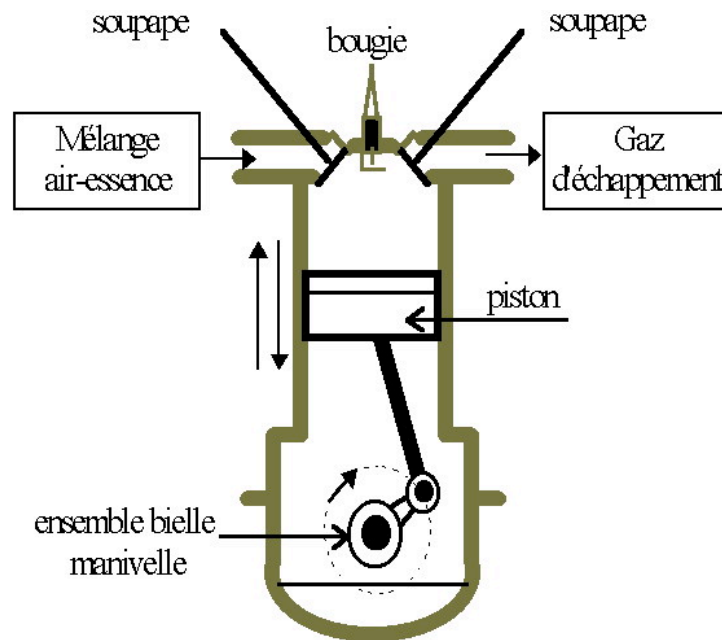


FIGURE 7 – Moteur à explosion.

raisons qu'au deuxième temps. C'est ici que cesse le « cycle » car...

- à ce moment s'ouvre la soupape d'échappement et les gaz brûlés encore sous pression se détendent brusquement jusque la pression atmosphérique (tout au moins avant l'invention du pot d'échappement qui diminue les nuisances sonores mais nuit au rendement) et s'échappent du cylindre. Le piston n'a pas le temps de bouger et le volume de la chambre de combustion reste constant (branche EB) mais pas celui des gaz.
- quatrième et dernier temps, branche BA : le piston remonte, la soupape d'échappement ouverte et refoule ce qui reste de gaz dans le cylindre. A la fin de ce temps la soupape d'échappement se ferme et celle d'admission s'ouvre.

Il va sans dire que diverses considérations d'ordre technologique (avance à l'allumage, ouverture anticipée de la soupape d'admission, etc.) modulent ce qui vient d'être dit et déforment le diagramme, mais ce n'est pas l'objet de ce cours.

Remarque : bien que le système dans le « cycle » proprement dit parte du point B du diagramme et semble²⁰ y revenir, il ne s'agit pas d'un vrai cycle car il part de B à l'état d'un mélange de gaz combustible (vapeur d'essence), comburant (oxygène en excès) et inerte (azote) et y revient à l'état de gaz brûlés (gaz carbonique, vapeur d'eau majoritairement) et autres (reste d'oxygène, azote). Néanmoins comme l'air contient en gros 80 % d'azote et que le mélange contient un excès d'oxygène pour que la combustion soit complète, seule une petite proportion du système change de nature chimique et la comparaison avec un

20. au retour au point B , le volume du système n'est pas celui de la chambre !

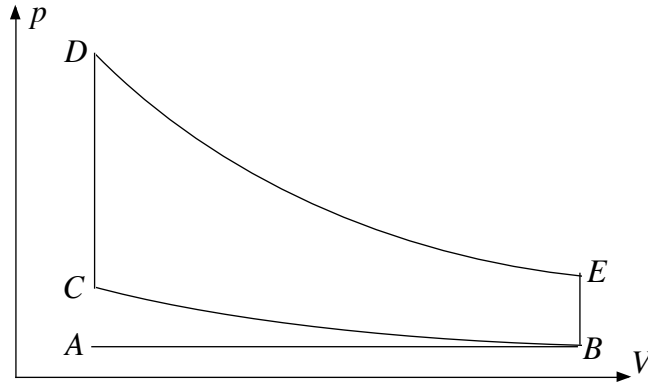


FIGURE 8 – Cycle de Beau de Rochas.

cycle théorique $BCDEB$ portant sur un gaz sans réaction chimique et où les échanges thermiques se feraient avec deux sources de chaleur, l'une à la température la plus basse du gaz (au point B du diagramme) et l'autre à la température la plus haute du gaz (point D) est pertinente.

Calculons le rendement d'un tel cycle de gaz parfait (on allège ici le calcul en prenant C_{mv} constant).

Pour l'adiabatique réversible BC , on a $Q = 0$:

$$W = \Delta U = n C_{mv} (T_C - T_B)$$

Par ailleurs, pour une adiabatique réversible élémentaire :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W \\ n C_{mv} dT &= -p dV = -\frac{nRT}{V} dV \\ \frac{dT}{T} &= -\frac{R}{C_{mv}} \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

d'où par intégration et avec, classiquement, $C_{mv} = \frac{R}{\gamma-1}$:

$$\ln \left(\frac{T_C}{T_B} \right) = (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_B}{V_C} \right)$$

Le rapport $\frac{V_B}{V_C}$ s'appelle le *taux de compression* ; posons ici $K = \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1}$, on a donc $T_C = K T_B$ et donc pour cette phase, $Q = 0$ et $W = n C_{mv} (K - 1) T_B$.

Pour l'isochore CD , on a $W = 0$ (volume constant) et

$$Q_c = \Delta U = n C_{mv} (T_D - T_C) = n C_{mv} (T_D - K T_B)$$

fournie par une source forcément plus chaude que le gaz, donc au minimum à T_D

Pour l'adiabatique DE , en remarquant que $V_D = V_C$ et $V_E = V_B$, les mêmes calculs que pour BC conduisent à $Q = 0$ et $W = -n C_{mv} (1 - \frac{1}{K}) T_D$

Pour l'isochore EB , on a $W = 0$ (volume constant) et

$$Q_f = \Delta U = n C_{mv} (T_B - T_E) = -n C_{mv} (\frac{T_D}{K} - T_B)$$

reçue par une source forcément plus froide que le gaz, donc au maximum à T_B

Par sommation le travail total fourni à l'extérieur est :

$$-W = n C_{mv} (1 - \frac{1}{K}) T_D - n C_{mv} (K - 1) T_B = n C_{mv} \frac{K - 1}{K} (T_D - K T_B)$$

et le rendement est

$$r = \frac{-W}{Q_c} = \frac{K - 1}{K}$$

Il ne dépend que du taux de compression par l'intermédiaire de K ; il est d'autant plus élevé que ce taux est grand.

• Le moteur à combustion ou moteur DIESEL.

Dans la pratique on ne peut pas trop élever le taux de compression pour éviter des températures trop élevées et des pressions trop élevées. Dans le moteur à explosion, la pression augmente terriblement pendant celle-ci et la limitation de p_D (sur la figure 8 p. 38) limite encore plus p_C et donc le taux de compression (environ 10 sur les moteurs actuels).

Une façon d'améliorer le rendement est de faire en sorte que pendant la phase de combustion (et non plus d'explosion), la pression ne change pas ou peu ; pour cela, on lieu d'aspirer le combustible avec l'air, on aspire que de l'air et on remplace l'explosion commandée par étincelle par l'injection progressive de combustible qui s'enflamme spontanément. Par rapport à la figure précédente, l'adiabatique réversible BC est prolongée jusque la pression p_D et l'isochore CD est remplacée par une isobare. On peut aller ainsi jusqu'à des taux de compression de 20. On laisse au lecteur le soin d'étudier ce cycle si le cœur lui en dit.

4.e Cycle frigorifique tritherme.

Il existe un type de machine frigorifique sans moteur ($W = 0$) pour les zones où il n'y a pas d'adduction d'électricité. Il y a trois sources de chaleur la chambre froide à T_1 qui fournit une chaleur Q_1 positive, l'air ambiant à T_2 qui reçoit de la chaleur donc fournit une chaleur Q_2 négative et à la place du compresseur la flamme d'un bruleur à T_3 qui fournit une chaleur Q_3 positive.

Une technique possible est celle décrite par la figure 9 p. 40. Le fluide est de l'ammoniac et, par rapport au réfrigérateur classique décrit par la figure 6 p. 35, le compresseur est remplacé par un absorbeur ; il s'agit d'un réservoir contenant de l'ammoniaque, c'est-à-dire une solution aqueuse d'ammoniac. A la sortie de l'évaporateur (voir plus haut le réfrigérateur classique), l'ammoniac se dissout dans l'ammoniaque qui devient plus dense et coule vers le fond puis vers la partie du réservoir située sous le brûleur ; là l'ammoniac s'évapore dans la zone haute pression vers le condenseur (voir plus haut) puis le détendeur (voir plus haut) ; par ailleurs, au dessus du brûleur, l'ammoniaque devient moins dense, s'élève ce qui contribue à l'échange par convection entre les zones où l'ammoniaque est concentrée (d'un côté) ou diluée (de l'autre).

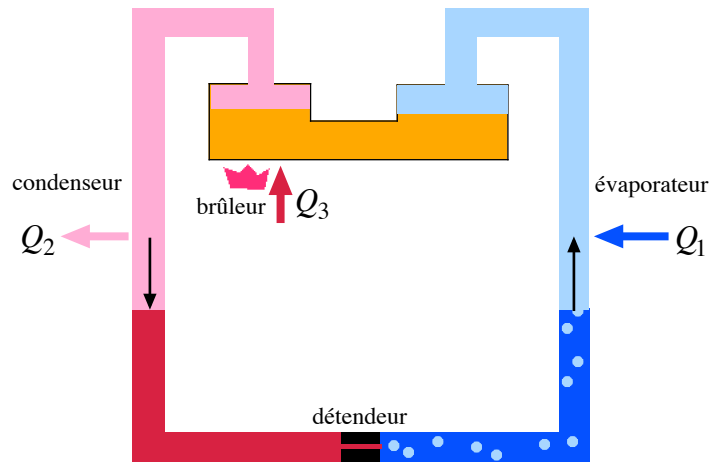


FIGURE 9 – Réfrigérateur à absorption.

Ainsi décrit, ce système est impossible à réaliser car la zone basse pression aspirerait l'ammoniaque ; pour éviter cela, on ajoute, dans cette zone basse pression, de l'hydrogène insoluble dans l'eau de façon à maintenir une différence de pression minimale, juste pour le bon fonctionnement du détendeur ; la zone « basse pression » devra être comprise comme « basse pression partielle d'ammoniac ».

Un complication technologique est que le gaz qui s'échappe du réservoir au dessus du brûleur est en fait un mélange binaire²¹ eau-ammoniac et que l'eau empêche le fonctionnement correct²² du détendeur ; le mélange gazeux est injecté à mi-hauteur d'un *séparateur* qui est l'analogue d'une colonne de VIGREUX des laboratoires de chimie ; il réalise une distillation fractionnée²³ : vers le haut s'échappe, vers le condenseur, l'ammoniac pur et vers le bas s'écoule un mélange liquide eau-ammoniac (de l'ammoniaque donc) extrêmement pauvre en ammoniac, mélange qui, avant son retour dans le réservoir, est mis en contact avec l'ammoniac qui sort de l'évaporateur et qui s'y dissoudra plus aisément que sur le

21. Le chapitre E-VII traitera, entre autres, des mélanges binaires.

22. Je n'en ai pas trouvé l'explication mais je pense que l'eau pourrait givrer et boucher le détendeur.

23. Voir là aussi le chapitre E-VII.

schéma précédent où il est mis en contact avec l'ammoniac du réservoir plus concentré. Tout cela complique terriblement la tuyauterie dont le schéma réel rend le dispositif totalement illisible. Quoique, si je m'applique, je peux tout, la preuve, voyez la figure 10 p. 41.

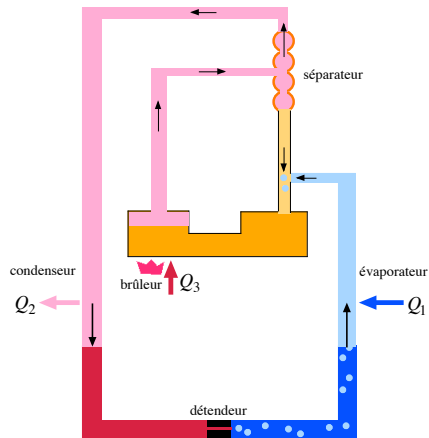


FIGURE 10 – Réfrigérateur à absorption (complet).

Intéressons-nous à calculer le rendement maximum théorique. Pour un cycle, on a :

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta U = 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_1} + \frac{Q_3}{T_2} \leq \Delta S = 0$$

On tire Q_2 de la première relation et l'on reporte dans la seconde :

$$Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + Q_3 \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2} \right) \leq 0$$

$$Q_1 \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \leq Q_3 \frac{(T_3 - T_2)}{T_3 T_2}$$

$$r = \frac{\text{intéressant}}{\text{payé}} = \frac{Q_1}{Q_3} \leq \frac{(T_3 - T_2) T_1}{T_3 (T_2 - T_1)}$$

Là encore le rendement est majoré par celui d'un fonctionnement réversible qui, lui, ne dépend que des trois températures.

5 La puissance de deux principes réunis.

5.a Quelques rappels mathématiques de base.

• Notations pour les dérivées partielles.

Quand un mathématicien remplace, dans $S(T, V)$, V par son expression en fonction de T et p notée ici $V(T, p)$, il obtient une autre fonction à laquelle il donne un autre nom, par exemple Σ , et il écrit :

$$\Sigma(T, p) = S[T, V(T, p)]$$

Les dérivées partielles de $S(T, V)$ et $\Sigma(T, p)$ sont notées $\frac{\partial S}{\partial T}$ et $\frac{\partial \Sigma}{\partial T}$ et en flairant bien la généralisation des fonctions composées²⁴, on a :

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T}$$

Pour le physicien, l'entropie, c'est l'entropie et pas question d'en changer le nom, donc pour lui :

$$S(T, p) = S[T, V(T, p)]$$

et la formule de dérivation composée s'écrit :

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T}$$

ce qui est absurde. Pour résoudre ce problème d'écriture, il écrit en indice la seconde variable de façon à savoir de quelle fonction l'on parle ; il écrit donc :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Pour les dérivées secondes, sauf cas particulier, le contexte ôte toute ambiguïté car on a déjà calculé les dérivées premières et les indices sont inutiles.

• Différentielle d'une fonction de deux variables.

Par définition la dérivée partielle de S par rapport à T est :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{S(T + dT, V) - S(T, V)}{dT}$$

24. ou encore en passant par la différentielle

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

d'où en injectant la différentielle de $V(T, p)$, c'est-à-dire

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial p} dp$$

on obtient

$$\begin{aligned} d\Sigma &= \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial p} dp \right) \\ d\Sigma &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} \right) dT + \frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial p} dp \end{aligned}$$

où le coefficient de dT est $\frac{\partial \Sigma}{\partial T}$

ce qui permet d'écrire :

$$S(T + dT, V) - S(T, V) = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V (T, V) dT + o(dT)$$

où $o(dT)$ désigne une grandeur dont le rapport à dT tend vers 0 quand dT tend vers 0.

La dérivée partielle par rapport à V est définie de la même façon.

Ceci étant dit, on peut écrire :

$$S(T + dT, V + dV) - S(T, V) = S(T + dT, V + dV) - S(T, V + dV) + S(T, V + dV) - S(T, V)$$

$$S(T + dT, V + dV) - S(T, V) = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V (T, V + dV) dT + o(dT) + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T (T, V) dV + o(dV)$$

si de plus la dérivée partielle est continue, $\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V (T, V + dV) = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V (T, V) + o(dV)$ et donc

$$S(T + dT, V + dV) - S(T, V) = \left[\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V (T, V) + o(dV) \right] dT + o(dT) + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T (T, V) dV + o(dV)$$

soit en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur à l'unité :

$$S(T + dT, V + dV) - S(T, V) \approx \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V (T, V) dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T (T, V) dV$$

ce qui donne du sens à la différentielle : l'approximation au premier ordre de la variation de la fonction.

• Le théorème de SCHWARZ.

Si une fonction de deux variables admet des dérivées secondes continues, on démontre que ses dérivées partielles secondes *croisées* sont égales, c'est à dire, en notant la fonction $f(x, y)$, que :

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

Démonstration : soit pour une fonction f de deux variables à dérivées secondes continues et pour x et y donnés la fonction de t définie par :

$$F(t) = f(x + t, y + t) - f(x, y + t) - f(x + t, y) + f(x, y)$$

En posant $g_t(y) = f(x + t, y) - f(x, y)$ de dérivée $g'_t(y) = \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x (x + t, y) - \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x (x, y)$, après avoir remarqué que $F(0) = 0$, on a $F(t) = g_t(y + t) - g_t(y)$ auquel on applique le théorème des accroissements finis puisque cette fonction est dérivable donc continue :

$$\exists 0 < \alpha < 1 \quad F(t) = t g'_t(y + \alpha t) = t \left[\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x (x + t, y + \alpha t) - \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x (x, y + \alpha t) \right]$$

On applique une seconde fois ce théorème puisque les dérivées premières sont dérivables donc continues :

$$\exists 0 < \alpha < 1 \quad \exists 0 < \alpha' < 1 \quad F(t) = t^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} (x + \alpha' t, y + \alpha t)$$

enfin, puisque les dérivées secondes sont continues :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{F(t)}{t^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} (x, y)$$

En réécrivant $F(t)$ avec une permutation des termes centraux et en posant $h_t(x) = f(x, y+t) - f(x, y)$ on arrive symétriquement à :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{F(t)}{t^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}(x, y)$$

ce qui démontre le théorème.

Rappel : les théorèmes des accroissement finis, sous sa forme la plus générale, énonce que le graphe d'une fonction continue f est tel que pour toute corde entre les points du graphe d'abscisses a et b , il existe un point d'abscisse c strictement compris entre a et b où la tangente est parallèle à la corde soit :

$$f'(c) = \frac{f(b) - f(a)}{b - a}$$

où l'on peut noter $c = a + \alpha(b - a)$ avec $0 < \alpha < 1$.

Le théorème de SCHWARZ se généralise aisément pour une fonction de trois variables ou plus.

5.b Coefficients thermodynamiques.

Considérons un fluide homogène²⁵ décrit par les paramètres température T , pression p et volume V liés par une équation d'état donc la donnée de deux d'entre suffit à connaître la troisième. Considérons une transformation élémentaire passant d'un état initial décrit par les paramètres (T, p, V) à un état final infiniment voisin décrit par $(T + dT, p + dp, V + dV)$. Deux des variations dT , dp et dV suffisent pour connaître l'état final, la troisième étant déduite de l'équation d'état. L'énergie interne U , l'enthalpie H et l'entropie S sont des fonctions d'état, leurs variations dU , dH et dS sont donc indépendantes de la façon dont on est passé d'un état à l'autre ; on doit donc pouvoir les exprimer en fonction de deux des paramètres de l'état initial et de leurs variations.

Par contre le travail δW et la chaleur δQ reçus par le système ne sont pas des fonctions d'état mais des grandeurs échangées avec l'extérieur ; elles dépendent donc de la nature de la transformation passant d'un état à l'autre.

Cependant si la transformation est réversible, le pression du gaz est uniforme et s'identifie à la pression surfacique, on peut donc affirmer que $\delta W_{\text{rév.}} = -p dV$; de même la température est uniforme et s'identifie à la température surfacique, alors comme le second principe devient ici une égalité, on a $\delta Q_{\text{rév.}} = T dS$. Le travail et la chaleur élémentaires dans le cas réversible sont donc parfaitement définis comme produit d'un paramètre et de la variation d'une fonction d'état.

Il est d'usage de noter $\delta Q_{\text{rév.}} = T dS$ de l'une des deux façons suivantes selon que l'on privilégie le couple de paramètres (T, V) ou (T, p) (le couple (p, V) s'avère malcommode) :

$$\delta Q_{\text{rév.}} = K_v dT + \ell dV$$

$$\delta Q_{\text{rév.}} = K_p dT + h dp$$

25. Si ce n'est pas le cas, on divise le système en petits morceaux suffisamment petits pour être homogènes en bonne approximation puis on procède par sommation. Tous les exposés sur les systèmes homogènes sous-entendent cette remarque.

où K_V et K_p sont respectivement, ainsi que ℓ et h , fonction de T et V ou T et p et s'appellent capacités thermiques (ou calorifiques) respectivement à volume constant et à pression constante. Il n'y a pas de consensus sur l'appellation des coefficients ℓ et h , nous ne leur donnerons pas de nom particulier dans ce cours.

On peut introduire des grandeurs massiques (la plupart du temps notées c_V et c_p) ou molaires (la plupart du temps notées C_{mV} et c_{mp}) par $K_V = n C_{mV} = m c_V$ et de même $K_p = n C_{mp} = m c_p$ où m et n sont la masse et la quantité de matière (nombre de moles). Travaillons ici avec les capacités thermiques.

Ces coefficients thermodynamiques ont été introduits de façon physique, on peut préférer l'approche mathématique : S est une fonction d'état ; si l'on choisit de représenter l'état par la donnée de T et V , c'est une fonction de T et V notée $S(T, V)$ dont par définition la différentielle est :

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

où $\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$ et $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$ sont les dérivées partielles de $S(T, V)$ elles mêmes fonctions de T et V . On en déduit que :

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

On peut définir K_V et ℓ par $K_V(T, V) = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$ et $\ell(T, V) = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$ de sorte que :

$$\delta Q_{\text{rév.}} = K_V dT + \ell dV$$

et de même, on peut définir K_p et h à partir de $S(T, p)$ par $K_p(T, p) = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$ et $h(T, p) = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T$ de sorte que :

$$\delta Q_{\text{rév.}} = K_p dT + h dp$$

5.c Différentielles et formes différentielles : les conséquences du théorème de Schwarz.

On a vu plus haut que la différentielle d'une fonction d'état, par exemple $S(T, V)$ a pour différentielle

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

où $\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$ et $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$ sont elles aussi de fonctions de T et V .

A contrario une expression de la forme

$$\delta Q_{\text{rev.}} = K_V dT + \ell dV$$

n'est pas forcément la différentielle d'une fonction d'état ; du reste en physique, on insiste sur le fait qu'il s'agit sur cet exemple d'une grandeur échangée et non de la variation d'une fonction d'état en utilisant le symbole δ au lieu de d .

Comment savoir si une expression $a(T, V) dT + b(T, V) dV$ est ou non une différentielle de fonction d'état ? Si oui, il existe une fonction $f(T, V)$ telle que

$$df = a(T, V) dT + b(T, V) dV$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial f}{\partial V} \right|_T dV = a(T, V) dT + b(T, V) dV$$

Ceci étant vrai pour tout dT et tout dV , on identifie $\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_V$ à $a(T, V)$ et $\left. \frac{\partial f}{\partial V} \right|_T$ à $b(T, V)$ et le théorème de SCHWARZ conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial f}{\partial V} \right|_T \right) &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_V \right) \\ \frac{\partial b}{\partial T} &= \frac{\partial a}{\partial V} \end{aligned}$$

soit avec les notations indicées de la physique :

$$\left. \frac{\partial b}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial a}{\partial V} \right|_T$$

Résumons :

Si $a dT + b dV$ est différentielle de fonction d'état, alors $\left. \frac{\partial a}{\partial V} \right _T = \left. \frac{\partial b}{\partial T} \right _V$

On démontre que la réciproque est vraie mais la réciproque n'est pas utile ici.

5.d Application aux fluides « classiques ».

Pour un fluide homogène décrit par les paramètres température T , pression p et volume V liés par une équation d'état subissant une transformation élémentaire réversible passant d'un état initial décrit par les paramètres (T, p, V) à un état final infiniment voisin décrit par $(T + dT, p + dp, V + dV)$, on peut écrire au vu de ce qui précède $\delta Q_{\text{rév.}} = K_v dT + \ell dV$; par ailleurs $\delta W_{\text{rév.}} = -p dV$, d'où :

$$dU = \delta W_{\text{rév.}} + \delta Q_{\text{rév.}} = K_v dT + (\ell - p) dV$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév.}}}{T} = \frac{K_V T}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$$

On rappelle que ces résultats établis avec une transformation réversible sont valables pour toute transformation, car U et S sont fonctions d'état.

L'application de la condition nécessaire pour qu'une forme différentielle soit la différentielle d'une fonction, ce qui est le cas pour dU et dS mais pas pour δQ ni δW , donne respectivement :

$$\left. \frac{\partial K_V}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial(\ell - p)}{\partial T} \right|_V$$

$$\left. \frac{\partial \left(\frac{K_V}{T} \right)}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial \left(\frac{\ell}{T} \right)}{\partial T} \right|_V$$

Développons ; quand on dérive par rapport à V , T est considéré comme une constante ; par ailleurs, il est plus aisé de considérer ℓ/T comme le produit de ℓ par $1/T$. On arrive donc ainsi à :

$$\left. \frac{\partial K_V}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial \ell}{\partial T} \right|_V - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

$$\frac{1}{T} \left. \frac{\partial K_V}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial \ell}{\partial T} \right|_V - \frac{1}{T^2} \ell$$

En soustrayant membre à membre la seconde relation préalablement multipliée par T à la première on arrive aisément à :

$$\ell = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

résultat dont il faut apprécier correctement la portée : la seule donnée de l'équation d'état qui donne p comme fonction de T et V suffit à déterminer ℓ ; inutile donc de passer par l'expérimentation et la modélisation.

Poursuivons en reportant ce dernier résultat dans la seconde relation de départ écrite sous la forme la plus efficace :

$$\frac{1}{T} \left. \frac{\partial K_V}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial \left(\frac{\ell}{T} \right)}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right|_V)}{\partial T} \right|_V = \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

$$\left. \frac{\partial K_V}{\partial V} \right|_T = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

Là aussi, la seule équation d'état suffit à savoir comment K_V varie avec V à T .

Par rapport au chapitre précédent où seul le premier principe était supposé connu et où il fallait effectuer différentes séries expériences d'élévation de température à volume

constant, en changeant de volume à chaque nouvelle série, on sait maintenant qu'une seule série suffira. Prenons un exemple pour éclairer mon propos.

Certains gaz à molécules polaires ont une équation d'état qui ressemble à celle de VAN DER WAALS sauf que le terme correctif de la pression contient un facteur $1/T$. La voici écrite pour une mole et en écrivant V pour V_{mol} . pour alléger. Le coefficient K_V est un coefficient molaire, réécrit ici C_V pour $C_{\text{mol},V}$:

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right) (V - b) = RT$$

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}$$

Les formules établies ci dessus nécessitent le calcul préalable de $\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V$ et $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$:

$$\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V = \frac{R}{V - b} + \frac{a}{T^2 V^2}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0 - \frac{2a}{T^3 V^2}$$

$$\ell = T \frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V = \frac{RT}{V - b} + \frac{a}{TV^2}$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial V}\Big|_T = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = -\frac{2a}{T^2 V^2}$$

sans oublier de remarquer qu'alors on a :

$$\ell - p = \frac{2a}{TV^2}$$

Intégrons par rapport au volume et à température constante l'avant dernière relation :

$$\frac{\partial C_V}{\partial V}\Big|_T = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = -\frac{2a}{T^2 V^2}$$

$$C_V = \frac{2a}{T^2 V} + \text{« constante vis-à-vis de } V \text{ »}$$

où une « constante vis-à-vis de V » est une fonction de T arbitraire notée ici $f(T)$ (si l'on n'est pas convaincu, calculer la dérivée partielle du résultat pour vérifier!). Plutôt que cette approche, on préférera l'intégration à T constant, entre un volume de référence V_0 et un volume V quelconque, soit :

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_0) - \frac{2a}{T^2 V_0} + \frac{2a}{T^2 V}$$

que l'on abrègera en :

$$C_V = C_0(T) - \frac{2a}{T^2 V_0} + \frac{2a}{T^2 V}$$

Admettons qu'une étude expérimentale menée à volume constant égal à V_0 donne un $C_V(T, V_0)$ pratiquement constant et noté C_0

Reportons dans dU et dS :

$$dU = C_v dT + (\ell - p) dV = \left(C_0 - \frac{2a}{T^2 V_0} + \frac{2a}{T^2 V} \right) dT + \frac{2a}{T V^2} dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV = \left(\frac{C_0}{T} - \frac{2a}{T^3 V_0} + \frac{2a}{T^3 V} \right) dT + \left(\frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2 V^2} \right) dV$$

De là on peut en déduire les expressions de U et S , mais avec deux variables, c'est plus complexe qu'avec une. Une première méthode, la plus simple, consiste à isoler les termes où ne figurent que T et dT et/ou V et dV et d'observer les autres en sachant que ça va forcément s'arranger. L'exemple choisi est volontairement compliqué pour montrer que l'on peut quand même s'en sortir. Allons-y :

$$dU = \left(C_0 - \frac{2a}{T^2 V_0} + \frac{2a}{T^2 V} \right) dT + \frac{2a}{T V^2} dV$$

$$dU = C_0 dT - \frac{2a}{V_0 T^2} dT + 2a \left(\frac{1}{V T^2} dT + \frac{1}{T V^2} dV \right)$$

$$dU = d(C_0 T) + d\left(\frac{2a}{V_0 T}\right) - 2a \left[\frac{1}{V} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T} d\left(\frac{1}{V}\right) \right]$$

$$dU = d\left(C_0 T + \frac{2a}{V_0 T}\right) - 2a d\left(\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{T}\right) = d\left(C_0 T + \frac{2a}{V_0 T} - \frac{2a}{VT}\right)$$

$$U(T, V) = C_0 T + \frac{2a}{V_0 T} - \frac{2a}{VT} + Cte$$

ou mieux en soustrayant $U(T_0, V_0) = C_0 T_0 + Cte$ où T_0 et V_0 sont arbitraires :

$$U(T, V) = C_0 (T - T_0) + \frac{2a}{T} \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right) + U(T_0, V_0)$$

qui donne du sens²⁶ à la constante.

De la même façon pour l'entropie, on intègre ainsi :

$$dS = \left(\frac{C_0}{T} - \frac{2a}{T^3 V_0} + \frac{2a}{T^3 V} \right) dT + \left(\frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2 V^2} \right) dV$$

26. Quitte à me répéter, le vie n'a de prix que si on lui donne du sens.

$$\begin{aligned}
dS &= \frac{C_0}{T} dT - \frac{2a}{T^3 V_0} dT + a \frac{2}{T^3 V} dT + a \frac{1}{T^2 V^2} dV + \frac{R}{V-b} dV \\
dS &= d(C_0 \ln T) + d\left(\frac{a}{T^2 V_0}\right) - a \frac{1}{V} d\left(\frac{1}{T^2}\right) - a \frac{1}{T^2} d\left(\frac{1}{V}\right) + d(R \ln(V-b)) \\
dS &= d(C_0 \ln T) + d\left(\frac{a}{T^2 V_0}\right) - d\left(a \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{T^2}\right) + d(R \ln(V-b)) \\
dS &= d\left(C_0 \ln T + \frac{a}{T^2 V_0} - \frac{a}{T^2 V} + R \ln(V-b)\right) \\
S(T, V) &= C_0 \ln T + \frac{a}{T^2 V_0} - \frac{a}{T^2 V} + R \ln(V-b) + Cte
\end{aligned}$$

ou mieux en soustrayant $S(T_0, V_0) = C_0 \ln T_0 + R \ln(V_0 - b) + Cte$:

$$S(T, V) = C_0 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{a}{T^2} \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V}\right) + R \ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right) + S(T_0, V_0)$$

Remarque 1 : les calculs eussent été allégés en prenant V_0 suffisamment grand pour le considérer comme infini et donc $1/V_0$ nul ; mais utiliser systématiquement la voie rapide et élégante est une erreur pédagogique trop courante.

Remarque 2 : en partant de $\delta Q_{\text{rév.}} = K_p dT + h dp$, de $dH = \delta Q_{\text{rév.}} + V dp$ et de $dS = \delta Q_{\text{rév.}}/T$, la même étude conduit à $h = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ et à $\left. \frac{\partial K_p}{\partial p} \right|_T = -T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}$, puis aux expressions de dH et dS et par intégration à $H(T, p)$ et $S(T, p)$.

Remarque 3 : la méthode nécessite qu'exprimer que dU et dS sont des différentielles puis de combiner ces deux conditions ; nous verrons dans le chapitre E-V sur les potentiels thermodynamiques, introduisant les fonctions d'état énergie libre F et enthalpie libre G , qu'il suffit d'exprimer qu'une seule expression est une différentielle pour arriver aux mêmes résultats, ce qui paraîtra plus naturel.

Remarque 4 : avec le seul premier principe, on doit effectuer deux sortes d'expériences pour établir d'une part l'équation d'état, d'autre part l'expression de l'énergie interne. Ces expériences donnent des résultats numériques sous forme de tableaux dont on cherche à trouver une expression littérale en rendant compte avec une approximation tolérable et en général, on peut en trouver plusieurs qui soient acceptables. Si les deux travaux sont menés indépendamment l'un de l'autre, ils risquent d'aboutir à des expressions littérales incompatibles. En effet, ce que nous venons de faire montre qu'il y a une relation littérale partielle entre ces deux expressions via ℓ et la dépendance en V de K_V . C'est donc cette méthode théorique et non la méthode expérimentale qu'il faut impérativement utiliser dans un premier temps.

Remarque 5 : l'intégration de dU ou dS a demandé un coup d'œil expérimenté. Que faire si l'on ne voit rien ? Ceci : l'identification, pour l'entropie par exemple, de :

$$dS = \left(\frac{C_0}{T} - \frac{2a}{T^3 V_0} + \frac{2a}{T^3 V}\right) dT + \left(\frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2 V^2}\right) dV$$

et de

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

donne :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{C_0}{T} - \frac{2a}{T^3 V_0} + \frac{2a}{T^3 V}$$
$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2 V^2}$$

Intégrons la première comme une fonction de T avec V constant (puisque c'est la philosophie de la dérivation partielle) :

$$S = C_0 \ln T + \frac{a}{T^2 V_0} - \frac{a}{T^2 V} + \text{« constante vis-à-vis de } T \text{ »}$$

où une « constante vis-à-vis de T » est une fonction de V arbitraire notée ici provisoirement $f(V)$, alors :

$$S = C_0 \ln T + \frac{a}{T^2 V_0} - \frac{a}{T^2 V} + f(V)$$

et plutôt que faire un travail symétrique avec l'autre dérivée partielle, dérivons ce résultat par rapport à V et identifions à l'expression $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2 V^2}$, trouvée ci-dessus :

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} \right|_T \left(C_0 \ln T + \frac{a}{T^2 V_0} - \frac{a}{T^2 V} + f(V) \right) = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2 V^2}$$
$$0 + 0 + \frac{a}{T^2 V^2} + f'(V) = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2 V^2}$$
$$f'(V) = \frac{R}{V-b}$$

et par intégration :

$$f(V) = R \ln(V-b) + Cte$$

que l'on reporte dans l'expression provisoire de S

$$S = C_0 \ln T + \frac{a}{T^2 V_0} - \frac{a}{T^2 V} + f(V) = C_0 \ln T + \frac{a}{T^2 V_0} - \frac{a}{T^2 V} + R \ln(V-b) + Cte$$

qui est bien le résultat trouvé par l'autre méthode.

5.e Réponse à une question déroutante.

Un guitare, abandonnée dans une pièce est en équilibre thermique avec celle-ci. Brusquement une corde casse. Quelle est la température de la corde juste après la rupture ?

Peut-on répondre à une telle question ? Il semble que non. Eh bien si, la thermodynamique le peut, d'où la conclusion que l'on peut certes vivre sans la thermodynamique, mais tellement moins bien.

Quels sont les paramètres d'état ? La température T bien sûr. Le volume est quasiment constant car c'est un solide, ce qui le range au rang de donnée plutôt que de paramètre pertinent et ce qui entraîne que la pression ne travaille et ne peut donc pas être source d'échanges mécaniques, la pression n'est donc pas non plus un paramètre pertinent. Dans le contexte de la question posée, la tension F de la corde va jouer un rôle important ainsi que la longueur L de la corde qui augmente quand la tension augmente (avec une diminution du diamètre mais qui va être déduite de la conservation du volume). Donc trois paramètres : T , F et L .

Quelle est l'équation d'état ? Celle qui lie la longueur L à la température T et la tension F . Quel est le résultat expérimental ? A température constante, la longueur varie très peu avec la tension et de façon quasiment linéaire et de même, à tension constante, la longueur varie très peu avec la température et de façon quasiment linéaire. On peut proposer cette équation d'état validée par l'expérience :

$$L = L_0 [1 + a(T - T_0) + bF]$$

où T_0 est la température de la pièce et L_0 la longueur à cette température et avec une tension nulle.

Remarque : on pourrait proposer aussi $L = L_0 [1 + a(T - T_0)] [1 + bF]$ mais cela revient au même car, en développant, le produit $ab(T - T_0)F$ est un terme correctif d'ordre 2 tout à fait négligeable.

Que nous apprennent les lois de la mécanique ? Que si la force F augmente continûment²⁷ d'un dF négligeable, la corde s'allonge de dL et reçoit donc le travail de cette force soit $\delta W_{\text{rév.}} = F dL$ en négligeant des termes d'ordre 2 en $dF dL$

Le premier principe entre deux états proches et calculé pour une transformation réversible donne :

$$dU = \delta Q_{\text{rév.}} + \delta W_{\text{rév.}} = \delta Q_{\text{rév.}} + F dL$$

Comme il est plus facile expérimentalement d'imposer la tension que la longueur, il vaudra mieux exprimer les fonctions d'état en fonction de T et F et leurs variations en fonction de dT et dF . Par analogie avec les fluides, on va introduire une fonction *enthalpie généralisée*, notée H et définie de façon à remplacer $F dL$ par $L dF$, au signe près, soit :

$$H = U - F L$$

$$dH = dU - d(F L) = (\delta Q_{\text{rév.}} + F dL) - (F dL + L dF) = \delta Q_{\text{rév.}} - L dF$$

Par ailleurs, on a toujours $dS = \delta Q_{\text{rév.}}/T$.

27. pour assurer la réversibilité.

Mettons en œuvre la méthode si féconde utilisée plus haut en posant

$$\delta Q_{\text{rév.}} = K dT + h dF$$

On en tire :

$$\begin{aligned} dH &= \delta Q_{\text{rév.}} - L dF = K dT + (h - L) dF \\ dS &= \frac{\delta Q_{\text{rév.}}}{T} = \frac{K}{T} dT + \frac{h}{T} dF \end{aligned}$$

puis, en exprimant que ce sont de « vraies » différentielles :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial K}{\partial F} \right|_T &= \left. \frac{\partial(h - L)}{\partial T} \right|_F = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_F - \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F \\ \frac{1}{T} \left. \frac{\partial K}{\partial F} \right|_T &= \left. \frac{\partial(\frac{h}{T})}{\partial T} \right|_F = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_F - \frac{h}{T^2} \end{aligned}$$

On multiplie la dernière relation par T et on la retranche membre à membre à l'avant-dernière, on arrive à :

$$\begin{aligned} \frac{h}{T} &= \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F \\ h &= T \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F \end{aligned}$$

et en reportant $\frac{h}{T} = \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F$ dans $\frac{1}{T} \left. \frac{\partial K}{\partial F} \right|_T = \left. \frac{\partial(\frac{h}{T})}{\partial T} \right|_F$, on tire :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left. \frac{\partial K}{\partial F} \right|_T &= \frac{\partial^2 L}{\partial T^2} \\ \left. \frac{\partial K}{\partial F} \right|_T &= T \frac{\partial^2 L}{\partial T^2} \end{aligned}$$

Avec un peu d'entraînement, on fait cela automatiquement²⁸.

Réinjectons dans ces résultats l'équation d'état

$$\begin{aligned} L &= L_0 [1 + a(T - T_0) + bF] \\ \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F &= L_0 a \end{aligned}$$

28. Là aussi le passage par l'enthalpie libre rendra les calculs plus naturels. On définit G de cette façon : $G = H - T S$ d'où en prenant garde d'exprimer δQ par $T dS$ et non par les coefficients thermodynamiques :

$$dG = dH - d(T S) = (T dS - L dF) - (T dS + S dT) = -S dT - L dF$$

Le théorème de SCHWARZ conduit à $\left. \frac{\partial S}{\partial F} \right|_T = \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F$, or $\left. \frac{\partial S}{\partial F} \right|_T = \frac{h}{T}$ d'où $h = T \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F$

$$\frac{\partial^2 L}{\partial T^2} = 0$$

$$h = T \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F = L_0 a T$$

$$\left. \frac{\partial K}{\partial F} \right|_T = T \frac{\partial^2 L}{\partial T^2} = 0$$

En intégrant la dernière relation à T constant

$$K(T, F) = K(T, 0)$$

où $K(T, 0)$ est la capacité thermique classique du matériau de la corde non tendue; l'expérience permet de la considérer comme constante si les variations de température ne sont pas trop grandes; nous noterons K_0 cette constante et :

$$K(T, V) = K_0$$

Plutôt que de chercher à la seule question posée, déterminons les expressions de l'énergie interne, de l'enthalpie et de l'entropie, ce qui permettra de répondre non seulement à cette question-là, mais à toutes celles que l'on pourrait imaginer. Pour l'entropie, déroulons les calculs :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév.}}}{T} = \frac{K}{T} dT + \frac{h}{T} dF = \frac{K_0}{T} dT + L_0 a dF$$

$$dS = d(K_0 \ln T) + d(L_0 a F) = d(K_0 \ln T + L_0 a F)$$

$$S(T, F) = K_0 \ln T + L_0 a F + Cte = S(T_0, 0) + K_0 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + L_0 a F$$

où T_0 est une température de référence arbitraire, le meilleur choix étant celle de l'état initial.

De même pour l'enthalpie généralisée :

$$dH = \delta Q_{\text{rév.}} - L dF = K dT + (h - L) dF = K_0 dT + \{L_0 a T - L_0 [1 + a(T - T_0) + b F]\} dF$$

$$dH = K_0 dT - L_0 (1 - a T_0 + b F) dF = d(K_0 T) - d[L_0 (F - a T_0 F + \frac{1}{2} b F^2)]$$

$$H(T, F) = K_0 T - L_0 (F - a T_0 F + \frac{1}{2} b F^2) + Cte = K_0 T - L_0 (1 - a T_0 + b F/2) F + Cte$$

$$H(T, F) = H(T_0, 0) + K_0 (T - T_0) - L_0 (1 - a T_0 + b F/2) F$$

On tire enfin l'énergie interne par :

$$U = H + F L = [H(T_0, 0) + K_0 (T - T_0) - L_0 (1 - a T_0 + b F/2) F] + L_0 [1 + a(T - T_0) + b F] F$$

$$U(T, F) = H(T_0, 0) + K_0 (T - T_0) + L_0 [a T + b F/2] F$$

soit en remarquant que $H(T_0, 0) = U(T_0, 0) - 0 L(T_0, 0) = U(T_0, 0)$ une formulation plus cohérente :

$$U(T, F) = U(T_0, 0) + K_0 (T - T_0) + L_0 [aT + bF/2] F$$

Venons-en à la transformation proposée. Initialement la corde est tendue avec une tension F_0 et est en équilibre thermique avec l'extérieur à la température T_0 choisie comme référence. La corde casse, la tension devient donc nulle. Puisque l'équation d'état n'est plus vérifiée, la corde va se raccourcir, *la tension restant nulle* ; le travail reçu va donc être nul et puisque tout ceci se fera très rapidement les échanges thermiques n'auront pas le temps de se faire. Pas de travail ni de chaleur reçus, l'énergie interne se conserve ; l'énergie de l'état final est égale à celle de l'état initial. Le problème est résolu.

Que me dis-tu, ô mon lecteur ? Que ça ressemble à une détente de JOULE-GAY-LUSSAC ? Mais oui, tu as mille fois raison ; du reste, cette remarque, j'espérais bien que tu me la fisses.

Dans l'état initial, la température est T_0 connue et la tension F_0 connue ; dans l'état final, la température est T_1 , l'inconnue du problème, et la tension nulle. On peut donc affirmer :

$$\begin{aligned} U(T_1, 0) &= U(T_0, F_0) \\ U(T_0, 0) + K_0 (T_1 - T_0) &= U(T_0, 0) + L_0 [aT_0 + bF_0/2] F_0 \\ K_0 (T_1 - T_0) &= L_0 [aT_0 + bF_0/2] F_0 \end{aligned}$$

Dans la pratique, la tension des cordes est élevée et l'on peut négliger aT_0 devant bF_0 d'où :

$$\begin{aligned} K_0 (T_1 - T_0) &= \frac{1}{2} L_0 b F_0^2 \\ \Delta T = T_1 - T_0 &= \frac{L_0 b F_0^2}{2 K_0} \end{aligned}$$

Qualitativement, il y a élévation de température.

Tentons une évaluation quantitative, en ordre de grandeur. Une corde de guitare a une longueur de l'ordre du mètre ($L \sim 1$ m) et une masse de l'ordre du gramme ($m \sim 10^{-3}$ kg). Avec un acier de masse volumique de l'ordre de $\rho \sim 10^4$ kg · m⁻³, on en déduit dans un premier temps un volume $V = \frac{m}{\rho} \sim 10^{-7}$ m³, une section d'aire $S = \frac{V}{L} \sim 10^{-7}$ m² et une masse linéique $\mu = \frac{m}{L} = \rho S \sim 10^{-3}$ kg · m⁻¹.

Puis avec une capacité thermique massique de l'ordre de $c \sim 10^3$ J · kg⁻¹ · K⁻¹, on a une capacité thermique de la corde $K = m c \sim 1$ J · K⁻¹.

Puis encore avec un module d'Young²⁹ $E \sim 10^{11}$ Pa dans la formule fondamentale de l'élasticité, à savoir $\frac{F}{S} = E \frac{\Delta L}{L}$ qui mise en parallèle avec (à T_0) $L = L_0 (1 + bF)$ (où $\Delta L = L - L_0$ et $L \sim L_0$), on arrive à $b = \frac{1}{ES} \sim 10^{-4}$ N⁻¹ Enfin avec un son fondamental

29. Voir chapitre B-X sur l'élasticité.

dont la fréquence est de l'ordre de $0,5 \cdot 10^3$ Hz lié à la tension par la relation classique des cordes vibrantes (voir chapitre D-II), à savoir $f = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{F}{\mu}}$ conduit à une tension $f = \mu (2f)^2 L^2 \sim 10^3$ N.

Notre « exercice » prévoit un échauffement $\Delta T = \frac{LbF^2}{K} \sim 100$ K. C'est beaucoup mais peu dangereux après la rupture le refroidissement sera rapide, car le métal est conducteur, le rapport surface sur volume important ; mieux encore les lois de la diffusion thermique seront utilisées avec le diamètre, très petit, comme distance caractéristique et l'on sait que le temps caractéristique de diffusion varie comme le carré de cette distance³⁰.

La résolution menée ici, suivie de l'évaluation numérique, suppose une phase ultra-rapide où la corde se rétracte de façon adiabatique suivie d'un refroidissement très rapide. Il est vraisemblable qu'en fait, la seconde phase commence avant la fin de la première et que l'échauffement maximum effectif est moindre que celui calculé.

5.f Perspectives.

Il va de soi que la méthode développée dans le paragraphe précédent peut être mise en œuvre dans toutes sortes de situations qu'elle éclairera d'un jour nouveau et nous ne nous en priverons pas dans ce cours.

En particulier les propriétés électriques et magnétiques de la matière (chapitre C-XII) ont des effets thermodynamiques passionnants que nous ne manquerons pas d'étudier.

En mécanique des fluides, le chapitre B-XII sur la capillarité (entre autres) sera une autre occasion.

6 Annexe : les jacobiens.

Je ne suis pas un farouche partisan des jacobiens en thermodynamique ; une des sources qui m'ont servi à me rafraîchir la mémoire en donne explicitement la raison ; je cite : « *Cette annexe, extrêmement théorique, montre comment faire de la thermodynamique, sans (presque) rien comprendre à la physique sous-jacente.* » ; tout est dit.

Comme je suis d'un naturel conciliant, je vous en donne quand même ma vision.

6.a Rappel sur la dérivation dans la composition de fonctions de deux variables.

Soit une fonction f de deux variables notées X et Y , substituons à ces deux variables deux fonctions de deux autres variables notées x et y ; par abus de langage, nous noterons

30. Voir le chapitre E-X sur la diffusion.

ces fonctions $X(x, y)$ et $Y(x, y)$.

La différentielle de f considérée comme fonctions de X et Y est :

$$df = \frac{\partial f}{\partial X} \Big|_Y dX + \frac{\partial f}{\partial Y} \Big|_X dY$$

Reportons-y les différentielles de X et Y considérées comme fonctions de x et y soit :

$$dX = \frac{\partial X}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial X}{\partial y} \Big|_x dy$$

$$dY = \frac{\partial Y}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial Y}{\partial y} \Big|_x dy$$

On obtient :

$$\begin{aligned} df &= \frac{\partial f}{\partial X} \Big|_Y \left(\frac{\partial X}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial X}{\partial y} \Big|_x dy \right) + \frac{\partial f}{\partial Y} \Big|_X \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial Y}{\partial y} \Big|_x dy \right) = \dots \\ &\dots = \left(\frac{\partial f}{\partial X} \Big|_Y \frac{\partial X}{\partial x} \Big|_y + \frac{\partial f}{\partial Y} \Big|_X \frac{\partial Y}{\partial x} \Big|_y \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial X} \Big|_Y \frac{\partial X}{\partial y} \Big|_x + \frac{\partial f}{\partial Y} \Big|_X \frac{\partial Y}{\partial y} \Big|_x \right) dy \end{aligned}$$

d'où, en identifiant avec la différentielle de f considérée comme fonctions de x et y soit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x dy$$

la généralisation du théorème des dérivées de fonctions composées :

$$\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y = \frac{\partial f}{\partial X} \Big|_Y \frac{\partial X}{\partial x} \Big|_y + \frac{\partial f}{\partial Y} \Big|_X \frac{\partial Y}{\partial x} \Big|_y$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x = \frac{\partial f}{\partial X} \Big|_Y \frac{\partial X}{\partial y} \Big|_x + \frac{\partial f}{\partial Y} \Big|_X \frac{\partial Y}{\partial y} \Big|_x$$

Il va de soi que cette démarche se généralise aisément pour des fonctions de trois variables ou plus.

6.b Définitions

Les mathématiciens démontrent que si l'on effectue un changement de variables (même notations que ci-dessus) dans une intégrale double, l'élément de surface $dS = dX dY$

doit être remplacé par $dS' = W_{xy}(X, Y) dx dy$ où $W_{xy}(X, Y)$, noté aussi $\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}$, a pour expression :

$$W_{xy}(X, Y) = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \Big|_y & \frac{\partial X}{\partial y} \Big|_x \\ \frac{\partial Y}{\partial x} \Big|_y & \frac{\partial Y}{\partial y} \Big|_x \end{vmatrix}$$

On a donc :

$$\iint f(X, Y) dX dY = \iint f[X(x, y), Y(x, y)] W_{xy}(X, Y) dx dy$$

Le déterminant $W_{xy}(X, Y)$ est appelé *déterminant jacobien*. Classiquement, un déterminant change de signe par permutation de ses lignes ou de ses colonnes, d'où, selon la notation :

$$\begin{aligned} W_{xy}(X, Y) &= -W_{yx}(X, Y) = -W_{yx}(Y, X) = W_{xy}(Y, X) \\ \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} &= -\frac{\partial(X, Y)}{\partial(y, x)} = -\frac{\partial(Y, X)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(Y, X)}{\partial(y, x)} \end{aligned}$$

Un cas particulier est celui où l'on ne substitue qu'une variable, par exemple X par $X(x, Y)$; on utilise ce qui précède en assimilant y à Y , alors, puisque x et Y forment par construction un couple de variables indépendantes :

$$W_{xY}(X, Y) = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \Big|_Y & \frac{\partial X}{\partial Y} \Big|_x \\ \frac{\partial Y}{\partial x} \Big|_Y & \frac{\partial Y}{\partial Y} \Big|_x \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} \Big|_Y & \frac{\partial X}{\partial Y} \Big|_x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{\partial X}{\partial x} \Big|_Y$$

ce qui permet l'assimilation d'une dérivée partielle à un déterminant jacobien :

$$\frac{\partial X}{\partial x} \Big|_Y = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)}$$

Remarquons aussi que $\frac{\partial(X, Y)}{\partial(X, Y)} = 1$; il suffit de partir de la définition et de savoir que X et Y sont des variables indépendantes.

Citons enfin une propriété importante des déterminants jacobiens lors de deux changements successifs de variables, disons pour exploiter le paragraphe précédent en partant d'une fonction de deux variables notées f et g et en passant de f et g à X et Y puis de X et Y à x et y . On montre alors aisément que :

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(X, Y)} \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}$$

Il suffit pour cela de se souvenir que le produit des déterminants de deux matrices est égal au déterminant du produit des deux matrices, d'effectuer le produit des matrices

associées aux déterminants jacobiens du second membre et de reconnaître dans ses quatre coefficients les deux formules en fin de paragraphe précédent et leurs petites sœurs obtenues en remplaçant f par g ; on reconnaît enfin la matrice associée au déterminant jacobien du premier membre. Ce n'est pas bien dur et ne mérite pas d'être détaillé.

En particulier en prenant le troisième couple de variables identique au premier :

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(X, Y)} \frac{\partial(X, Y)}{\partial(f, g)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(f, g)} = 1$$

qui prouve que :

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(f, g)} = \left(\frac{\partial(f, g)}{\partial(X, Y)} \right)^{-1}$$

6.c Déterminants jacobiens et équation d'état.

Soit un fluide dont l'équation d'état lie la pression p la température T et V qui pourra être le volume, le volume molaire ou le volume massique. En jouant avec ce qui précède, on peut écrire $\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T = \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)}$ et $\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)}$ d'où en effectuant le produit :

$$\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, T)} = 1$$

$\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$ et $\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T$ sont donc inverses l'un de l'autre.

On peut aussi écrire $\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T = \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)}$, $\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)}$ et $\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_p = \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)}$, d'où en effectuant le produit et en utilisant les résultats précédents :

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_p &= \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(V, p)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \dots \\ &\dots = \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} \frac{\partial(V, p)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, T)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, p)} = -1 \end{aligned}$$

résultat dont le signe surprend toujours la première fois qu'on le rencontre. Nous appellerons par la suite *relation cyclique* cette identité.

Une variante (même type de démonstration) en est :

$$\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = - \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$$

Considérons, pour donner un exemple, le coefficient de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$, le coefficient d'augmentation de pression isochore $\beta = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$ et enfin la compressibilité

isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$, on a alors successivement, avec la variante, le résultat classique :

$$V \alpha = - (-V \chi_T) (p \beta)$$

$$\alpha = p \beta \chi_T$$

En utilisant à bon escient les résultats précédents, on se convainc aisément qu'il suffit de connaître (résultat expérimental par exemple, ou encore modèle théorique) deux des six dérivées partielles des trois paramètres d'état par rapport aux deux autres pour connaître les quatre autres dérivées partielles.

Prenons l'exemple d'un gaz parfait. Si V désigne le volume molaire, l'équation d'état peut s'écrire $V = \frac{RT}{p}$; on en déduit $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{R}{p}$ (égal aussi, d'après l'équation d'état à $\frac{V}{T}$) et $\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\frac{RT}{p^2}$ (égal aussi, d'après l'équation d'état à $-\frac{V}{p}$).

On en déduit par inversion $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p = \frac{p}{R} = \frac{T}{V}$ et $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = -\frac{p^2}{RT} = -\frac{p}{V}$ et la relation cyclique conduit à : $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = -\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{p}{V} \frac{R}{p} = \frac{R}{V}$ et par inversion $\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V = \frac{V}{R}$.

Bien sûr, on aurait pu ici trouver directement les quatre derniers résultats à partir de l'équation d'état car celle-ci est très simple.

Pour un gaz de VAN DER WAALS dont l'équation d'état est $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$, on peut trouver une expression simple de T en fonction de p et V (on permute les membres et on divise par R , tout bêtement!) donc des expressions des deux dérivées partielles de T , on peut trouver une expression de p en fonction de V et T , c'est :

$$p = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}$$

donc des expressions des deux dérivées partielles de p . Par contre, on ne peut pas trouver d'expression de V en fonction de p et T ; toutefois la relation cyclique donnera accès à des expressions des deux dérivées partielles de V . On laisse le lecteur effectuer les calculs; ça lui fera faire un peu d'exercice.

6.d Définition conventionnelle des jacobiens.

L'écriture sous forme de rapport de la dérivée $(\frac{df}{dx})$ n'est pas que formelle car on peut la considérer comme rapport de la différentielle df à la différentielle dx ; par contre ce n'est pas possible pour une dérivée partielle comme $\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y$ ni a priori pour un déterminant jacobien noté sous la forme $\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}$, mais on va y remédier.

Par convention, on choisit un couple particulier de variables; en thermodynamique, ce sera, par exemple, p et T et l'on définit le jacobien de deux fonctions f et g de ces variables, noté $J(f, g)$ par :

$$J(f, g) = W_{pT}(f, g) = \frac{\partial(f, g)}{\partial(p, T)}$$

Avec cette notation, la formule de changements successifs de variables, soit après adaptation au contexte :

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(X, Y)} \frac{\partial(X, Y)}{\partial(p, T)}$$

se réécrit successivement :

$$J(f, g) = \frac{\partial(f, g)}{\partial(X, Y)} J(X, Y)$$

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(X, Y)} = \frac{J(f, g)}{J(X, Y)}$$

Le numérateur et dénominateur de $\frac{\partial(f, g)}{\partial(X, Y)}$ n'avaient isolément aucun sens, ceux de $\frac{J(f, g)}{J(X, Y)}$ ont désormais un, quelque arbitraire qu'il soit. L'égalité entre ces deux expressions permet, par un abus de langage confortable de confondre dans l'écriture $J(f, g)$ et $\partial(f, g)$ que l'on appellera *jacobien*³¹ du couple de fonctions f et g . L'abus de langage a toutefois l'inconvénient d'écrire $\partial(f, g) = \frac{\partial(f, g)}{\partial(p, T)}$ qui n'est pas très heureux; je ne l'utiliserai donc pas.

Remarque 1 : Il est aisé de vérifier que les propriétés d'antisymétrie des déterminants jacobiens entraîne l'antisymétrie de jacobiens, c'est-à-dire $J(g, f) = -J(f, g)$. On en déduit si $g = f$ que $J(f, f) = 0$.

Remarque 2 : pour une fonction f de p et T , on a, en utilisant tout ce qui précède :

$$J(f, T) = \frac{\partial(f, T)}{\partial(p, T)} = \frac{\partial f}{\partial p} \Big|_T$$

et

$$J(f, p) = \frac{\partial(f, p)}{\partial(p, T)} = -\frac{\partial(f, p)}{\partial(T, p)} = -\frac{\partial f}{\partial T} \Big|_p$$

Remarque 3 : par définition, on a :

$$\begin{aligned} J(f, g) &= \frac{\partial(f, g)}{\partial(p, T)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial p} \Big|_T & \frac{\partial f}{\partial T} \Big|_p \\ \frac{\partial g}{\partial p} \Big|_T & \frac{\partial g}{\partial T} \Big|_p \end{pmatrix} = \frac{\partial f}{\partial p} \Big|_T \frac{\partial g}{\partial T} \Big|_p - \frac{\partial f}{\partial T} \Big|_p \frac{\partial g}{\partial p} \Big|_T = \dots \\ &\dots = -J(f, T) J(g, p) + J(f, p) J(g, T) = J(f, p) J(g, T) - J(f, T) J(g, p) \end{aligned}$$

ce qui montre que la connaissance des jacobiens $J(f, p) = -\frac{\partial f}{\partial T} \Big|_p$ et $J(f, T) = \frac{\partial f}{\partial p} \Big|_T$ et idem pour g donne accès à $J(f, g)$.

31. Cette terminologie est une terminologie des physiciens que ne partagent pas les mathématiciens.

Remarque 4 : la remarque 3 montre que la connaissance des jacobiens $J(f, p) = - \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_p$ et $J(f, T) = \left. \frac{\partial f}{\partial p} \right|_T$ et idem pour g et h donne accès à :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial g} \right|_h = \frac{J(f, h)}{J(g, h)}$$

Un bilan de toutes ces remarques en se limitant aux seuls paramètres d'état p , V et T et en utilisant les coefficients α et χ_T précédemment introduits (déduits soit de l'expérience, soit d'un modèle théorique), est le suivant :

$$J(p, p) = J(V, V) = J(T, T) = 0$$

$$J(p, T) = -J(T, p) = 1 \quad (\text{revenir à la définition})$$

$$J(V, p) = -J(p, V) = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = -\alpha V$$

$$J(V, T) = -J(T, V) = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\chi_T V$$

6.e Jacobiens et fonctions d'état.

Ajoutons au triplet des paramètres d'état une fonction d'état, l'entropie S va s'avérer la plus pratique pour la suite ; à l'antisymétrie près, cela introduit trois autres jacobiens $J(S, p) = -J(p, S)$, $J(S, T) = -J(T, S)$ et $J(S, V) = -J(V, S)$ (on a, bien sûr, $J(S, S) = 0$).

On les tire d'une expression de S , elle-même tirée de l'expérience ou d'un modèle théorique. Si cette expression est donnée en fonction de p et T , on a vu plus haut que $J(S, p) = - \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$ et que $J(S, T) = \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T$; comment tirer $J(S, V)$?

La formule du paragraphe précédent (remarque 3) :

$$J(f, g) = J(f, p) J(g, T) - J(f, T) J(g, p)$$

s'adapte en :

$$J(S, V) = J(S, p) J(V, T) - J(S, T) J(V, p)$$

où tous les jacobiens du second membre ont déjà été calculés. Le tour est joué.

Introduisons maintenant une autre fonction d'état, par exemple l'énergie interne U et quatre nouveaux jacobiens à l'antisymétrie près : $J(U, p)$, $J(U, T)$, $J(U, V)$ et $J(U, S)$. Comment les calculer ?

On commence par faire un peu de physique (quand même!) en se souvenant de la formule :

$$dU = \delta W_{rev.} + \delta Q_{rev.} = -p dV + T dS$$

Soit X et Y deux variables choisies parmi p , T , V et S et détaillons les différentielles dU , dV et dT dans la relation précédente :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial X} \right|_Y dX + \left. \frac{\partial U}{\partial Y} \right|_X dY = -p \left(\left. \frac{\partial V}{\partial X} \right|_Y dX + \left. \frac{\partial V}{\partial Y} \right|_X dY \right) + T \left(\left. \frac{\partial S}{\partial X} \right|_Y dX + \left. \frac{\partial S}{\partial Y} \right|_X dY \right)$$

En égalant les coefficients de dX (ou de dY) et en jouant avec les déterminants jacobiens et les jacobiens, on tire successivement :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U}{\partial X} \right|_Y &= -p \left. \frac{\partial V}{\partial X} \right|_Y + T \left. \frac{\partial S}{\partial X} \right|_Y \\ \frac{\partial(U, Y)}{\partial(X, Y)} &= -p \frac{\partial(V, Y)}{\partial(X, Y)} + T \frac{\partial(S, Y)}{\partial(X, Y)} \\ \frac{J(U, Y)}{J(X, Y)} &= -p \frac{J(V, Y)}{J(X, Y)} + T \frac{J(S, Y)}{J(X, Y)} \\ J(U, Y) &= -p J(V, Y) + T J(S, Y) \end{aligned}$$

dont on peut tirer par permutation des termes toute sortes de formulation équivalentes, par exemple :

$$J(Y, U) = T J(Y, S) - p J(Y, V) \quad (\text{équation 1})$$

On en déduit en remplaçant successivement Y par p , T , V et S les quatre jacobiens recherchés (on n'oubliera pas que $J(V, V) = J(S, S) = 0$)

Pour les autres fonctions d'état (enthalpie H , énergie libre F et enthalpie libre G), on procède de même en les introduisant une après l'autre. On construit ainsi de proche en proche le tableau de tous les jacobiens possibles dont on tirera toutes les dérivées partielles possibles puisque (voir paragraphe précédent, remarque 4) $\left. \frac{\partial f}{\partial g} \right|_h = \frac{J(f, h)}{J(g, h)}$

6.f Que deviennent les deux principes de la thermodynamique dans cette histoire ?

Tout bien réfléchi, les deux principes de la thermodynamique affirment que l'énergie interne U et l'entropie S (donc aussi l'enthalpie H , l'énergie et l'enthalpie libres F et G) sont des fonctions d'état, qui ont donc des différentielles et des dérivées partielles.

Quand on écrit $dU = \delta W_{rev.} + \delta Q_{rev.} = -p dV + T dS$, on peut donc dire que $-p$ et T sont les dérivées partielles de U par rapport à V et S et dès lors l'incontournable théorème de SCHWARTZ permet d'affirmer que $-\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S$, soit successivement, en jouant avec les déterminants jacobiens et les jacobiens :

$$-\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S$$

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial(p, V)}{\partial(S, V)} &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \\
\frac{\partial(p, V)}{\partial(V, S)} &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \\
\frac{J(p, V)}{J(V, S)} &= \frac{J(T, S)}{J(V, S)} \\
J(p, V) &= J(T, S) \qquad \qquad \qquad (\text{équation 2})
\end{aligned}$$

On peut procéder de même pour toutes les autres fonctions d'état mais c'est un travail inutile : admettre la conclusion $J(p, V) = J(T, S)$ et construire le tableau des jacobiens à partir de ceux construits sur p, T, V et S donnent automatiquement des résultats compatibles avec ce travail.

Retenons que les lois de la thermodynamiques tiennent entièrement dans l'identité des jacobiens $J(p, V)$ et $J(T, S)$, soit encore³² (cf supra) des dérivées partielles $\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p$ et $-\frac{\partial S}{\partial p}\Big|_T$.

Dressons, à titre indicatif, le bilan de toute cette étude, limitée aux paramètres et fonctions p, T, V, S et U et en supposant connus V et S en fonction de p et T (expérience ou modélisation), sous forme d'un tableau à double entrée des jacobiens de la forme $J(X, Y)$ (X correspond aux lignes et Y aux colonnes et pour alléger l'écriture on note $J_1 = \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T$, $J_2 = \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p = \frac{\partial S}{\partial p}\Big|_T$ et $J_3 = \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_p$) :

X ↓ Y →	p	T	V	S	U
p	0	1	J_2	J_3	$-p J_2 + T J_3$
T	-1	0	$-J_1$	J_2	$p J_1 + T J_2$
V	$-J_2$	J_1	0	$-J_1 J_3 - J_2^2$	$T (J_1 J_3 - J_2^2)$
S	$-J_3$	$-J_2$	$J_1 J_3 + J_2^2$	0	$p (-J_1 J_3 + J_2^2)$
U	$p J_2 - T J_3$	$-p J_1 - T J_2$	$T (-J_1 J_3 + J_2^2)$	$p (J_1 J_3 - J_2^2)$	0

TABLE E-IV.1 – Jacobiens.

32. La différentielle de l'enthalpie libre est $dG = V dp - S dT$ et le théorème de Schwartz entraîne donc que $\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p = -\frac{\partial S}{\partial p}\Big|_T$, façon classique de démontrer le résultat qui suit.

6.g Un exemple d'utilisation.

Un exemple comme ça, le premier qui me vienne à l'esprit : comment évolue la température dans une détente de JOULE-GAY-LUSSAC ou détente contre le vide donc sans travail, très rapide donc sans échange de chaleur et donc enfin à énergie interne constante.

On s'intéresse donc à $\frac{\partial T}{\partial V}|_U$ égal, d'après ce qui précède à $\frac{J(T,U)}{J(V,U)}$. En utilisant le tableau construit du paragraphe précédent, on arrive à :

$$\frac{\partial T}{\partial V}|_U = \frac{J(T,U)}{J(V,U)} = \frac{p J_1 + T J_2}{T (J_1 J_3 - J_2^2)} = \frac{p \frac{\partial V}{\partial p}|_T + T \frac{\partial V}{\partial T}|_p}{T \left(\frac{\partial V}{\partial p}|_T \frac{\partial S}{\partial T}|_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T}|_p \right)^2 \right)}$$

où les trois dérivées partielles de la dernière expression se déduisent du modèle théorique ou expérimental.

Dans l'expérience historique, à la précision expérimentale de l'époque, on a constaté que pour un gaz, $\frac{\partial T}{\partial V}|_U$ était nul, donc aussi le numérateur $p \frac{\partial V}{\partial p}|_T + T \frac{\partial V}{\partial T}|_p$. Qu'en déduire ?

En se souvenant de la variante de la relation cyclique démontrée un peu plus haut ($\frac{\partial V}{\partial T}|_p = - \frac{\partial V}{\partial p}|_T \frac{\partial p}{\partial T}|_V$) et après simplification par $\frac{\partial V}{\partial p}|_T$, on en déduit aisément la nullité de $p - T \frac{\partial p}{\partial T}|_V$ soit :

$$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T}|_V = \frac{1}{T}$$

En intégrant à volume V constant (donc la constante d'intégration peut dépendre de V), on arrive successivement à :

$$\ln p = \ln T + f(V)$$

$$p = F(V) T$$

Donc à volume V constant, la pression p est proportionnelle à la température T . Rappelons que l'expérience de JOULE-THOMSON prouve qu'à pression p constante, le volume V est proportionnel à la température T et que la synthèse en est que le produit pV est proportionnel à T .

Remarque : Rien n'empêche, pour un calcul isolé, de chercher une démarche directe (qui demande un peu plus d'entraînement) qui dispense de calculer tous les termes du tableau des jacobiens. Dans l'exemple de ce paragraphe, François G., un de mes lecteurs de la première heure me propose l'élégant calcul qui suit :

$$\frac{\partial T}{\partial V}|_U = \frac{J(T,U)}{J(V,U)}$$

L'équation 1 p.63, avec $Y = T$ donne $J(T,U) = T J(T,S) - p J(T,V)$; avec $Y = V$, elle donne $J(V,U) = T J(V,S) - p J(V,V) = T J(V,S)$ (car $J(V,V) = 0$, cf supra), d'où, en

tenant compte, en fin de raisonnement, de l'équation 2 p. 64, à savoir $J(p, V) = J(T, S)$

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U &= \frac{J(T, U)}{J(V, U)} = \frac{T J(T, S) - p J(T, V)}{T J(V, S)} = \dots \\
 &\dots = \frac{J(T, S)}{J(V, S)} - \frac{p}{T} \frac{J(T, V)}{J(V, S)} = \frac{J(T, S)}{J(V, T)} \frac{J(V, T)}{J(V, S)} + \frac{p}{T} \frac{J(V, T)}{J(V, S)} = \dots \\
 &\dots = \left(\frac{J(T, S)}{J(V, T)} + \frac{p}{T} \right) \frac{J(V, T)}{J(V, S)} = \left(\frac{J(p, V)}{J(V, T)} + \frac{p}{T} \right) \frac{J(V, T)}{J(V, S)} = \dots \\
 &\dots = \left(-\frac{J(p, V)}{J(T, V)} + \frac{p}{T} \right) \frac{J(V, T)}{J(V, S)} = \left(-\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V + \frac{p}{T} \right) \frac{J(V, T)}{J(V, S)}
 \end{aligned}$$

De la nullité de $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U$, on en déduit à nouveau que $\frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T}$ et l'on poursuit comme ci-dessus.

6.h Bilan des jacobiens.

On a vu que la connaissance minimale de tout fluide, une équation d'état et une fonction d'état, suffit à calculer tous les jacobiens, donc toutes les dérivées partielles de tout paramètre ou fonction d'état, exprimé en fonction de tout couple de deux autre paramètres ou fonctions d'état. C'est très efficace et l'on a plus besoin de réfléchir.

Dispenser de réfléchir, ce peut être un gros avantage mais aussi un gros inconvénient. Si l'on a vraiment compris la thermodynamique, c'est donc un bien ; si on ne l'a pas encore comprise, cela empêchera à tout jamais de la comprendre un jour.

Personnellement, tous les dix ans environ, je considère que jusque là je n'avais pas encore tout compris à la thermodynamique. Je crains donc de revoir rédiger à nouveau toute la partie thermodynamique de mon cours dans dix ans. D'ici là, je considérerai les jacobiens avec une courtoisie polie.