

# Sommaire

<b>Chapitre 1</b>	<b>■ Fonctions caractéristiques d'un fluide à l'équilibre thermodynamique .....</b>	<b>5</b>
	<i>Méthodes : l'essentiel ; mise en œuvre.....</i>	<i>17</i>
	<i>Exercices : énoncés, solutions.....</i>	<i>23</i>
<b>Chapitre 2</b>	<b>■ Potentiels thermodynamiques .....</b>	<b>37</b>
	<i>Méthodes : l'essentiel ; mise en œuvre.....</i>	<i>57</i>
	<i>Exercices : énoncés, solutions.....</i>	<i>63</i>
<b>Chapitre 3</b>	<b>■ Phénomènes de diffusion.....</b>	<b>85</b>
	<i>Méthodes : l'essentiel ; mise en œuvre.....</i>	<i>107</i>
	<i>Exercices : énoncés, solutions.....</i>	<i>117</i>
<b>Chapitre 4</b>	<b>■ Problèmes.....</b>	<b>133</b>
	<i>Problème 1 .....</i>	<i>134</i>
	<i>Problème 2 .....</i>	<i>141</i>
	<i>Problème 3 .....</i>	<i>146</i>

1

*Fonctions caractéristiques  
d'un fluide à l'équilibre  
thermodynamique*

ou : *La richesse de l'équilibre  
thermodynamique*

**Introduction**

Nous nous limitons dans ce chapitre à l'étude de **l'équilibre thermodynamique d'un fluide pur monophasé**.

L'objet du chapitre est de montrer que la connaissance de l'une des « fonctions caractéristiques » du fluide suffit à connaître toute l'information thermodynamique sur le fluide à l'équilibre.

**Plan du chapitre 1**

**A. Les fonctions caractéristiques  $U(S,V)$  et  $S(U,V)$**

- 1. Propriété remarquable de l'équilibre thermodynamique..... 6
- 2. Notions de fonction caractéristique, variables naturelles et identité thermodynamique..... 6
- 3. L'exemple du modèle du gaz parfait monoatomique..... 7

**B. Les nouvelles fonctions caractéristiques  $F(T,V)$  et  $G(T,P)$**

- 1. Comment changer de variables naturelles sans perdre d'information ?..... 9
- 2. Nouvelles fonctions caractéristiques..... 10

**C. L'information thermodynamique contenue dans  $F(T,V)$  ou  $G(T,P)$**

- 1. L'équation d'état et les coefficients thermoélastiques ..... 12
- 2. L'entropie et les coefficients calorimétriques..... 14
- 3. Les fonctions d'état  $U(T,V)$  et  $H(T,P)$  ..... 15
- 4. Conclusion et ouverture..... 16

**Méthodes**

- L'essentiel ; mise en œuvre ..... 17

**Énoncés des exercices..... 23**

**Solutions des exercices ..... 26**

# A. Les fonctions caractéristiques $U(S,V)$ et $S(U,V)$

## A.1. Propriété remarquable de l'équilibre thermodynamique

Rappelons que la thermodynamique, par essence, ne traite que de **systèmes macroscopiques**, constitués d'un grand nombre  $N$  de particules.

Le **premier principe** postule l'existence, pour tout système fermé, d'une fonction **énergie interne**  $U$ , additive et conservative<sup>1</sup>. L'énergie interne  $U$  du système correspond à la somme de l'énergie cinétique barycentrique (ou microscopique) de toutes les particules le constituant, et de leur énergie potentielle d'interaction.

Le **second principe**, quant à lui, postule l'existence, pour tout système fermé, d'une fonction **entropie**  $S$ , additive et non-conservative<sup>2</sup>. Une interprétation statistique de l'entropie est fournie par la formule de Boltzmann pour un système isolé :  $S = k_B \ln \Omega$ , où  $\Omega$  désigne le nombre de micro-états compatibles avec l'état macroscopique d'équilibre du système. Soulignons que la formule de Boltzmann n'est valable qu'à l'équilibre thermodynamique.

On pourrait donc s'attendre à ce que les fonctions  $U$  et  $S$  ne soient accessibles qu'à condition de connaître le détail de toutes les positions et vitesses des  $N$  particules le constituant. Fort heureusement, l'équilibre thermodynamique possède une propriété tout à fait remarquable. En effet :

### Propriété 1

Pour un système à l'équilibre thermodynamique, l'énergie interne  $U$  et l'entropie  $S$  ne dépendent que d'un petit nombre de paramètres d'état du système : ce sont des **fonctions d'état**.

Par exemple, dans le cas d'un fluide,  $U$  et  $S$  ne dépendent que de deux paramètres d'état indépendants, à l'équilibre : par exemple, la température  $T$  et le volume  $V$  ; ou encore la température  $T$  et la pression  $P$ <sup>3</sup>.

## A.2. Notions de fonction caractéristique, variables naturelles et identité thermodynamique

• Nous avons vu, en première année, que la différentielle de l'énergie interne  $U$  d'un fluide pur monophasé à l'équilibre s'écrivait :

$$dU = T dS - P dV \quad 4$$

Cette relation fondamentale est appelée « **identité thermodynamique** » relative à l'énergie interne  $U$  du fluide.

Celle-ci traduit simplement le fait qu'à l'**équilibre**,  $U$  apparaît de manière privilégiée comme une fonction des « **variables naturelles** »  $S$  et  $V$ <sup>5</sup>.

$U(S,V)$  est appelée « **fonction caractéristique** » du fluide à l'équilibre<sup>6</sup>.

• L'identité thermodynamique précédente peut être écrite sous la forme :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

ce qui montre que  $U$  et  $V$  sont les variables naturelles de  $S$  à l'équilibre, et que la fonction  $S(U,V)$  est aussi une fonction caractéristique du fluide à l'équilibre.

Il est évident que **les fonctions  $U(S,V)$  et  $S(U,V)$  sont équivalentes**.

1. On parle à son sujet de **principe de conservation de l'énergie**.

2. On parle à son sujet de **principe d'évolution**.

3. Dans ce cas, il est impératif d'adjoindre à  $T$  et  $P$  un paramètre décrivant la taille du système (par exemple, le nombre de particules  $N$ , le nombre de moles  $n$  ou la masse  $m$ ). En effet, il est clair qu'une fonction extensive ne saurait dépendre que de paramètres intensifs.

4. Cette identité donne la définition de la température thermo-

dynamique  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$  et

de la pression thermodynamique

$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$  d'un fluide

à l'équilibre.

5. En toute rigueur, les variables naturelles de  $U$  sont  $S, V$  et  $n$ , nombre de moles du système.

L'identité thermodynamique associée à  $U$  s'écrit alors

$$dU = T dS - P dV + \mu dn$$

où  $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$  est le potentiel

chimique par mole de fluide.

Cette notion relève du programme de chimie. Dans le cadre

du programme de PC, nous nous limitons à des systèmes fermés ;

par conséquent l'identité thermodynamique relative à  $U$  s'exprime

comme nous l'avons fait plus haut, le nombre  $n$  de moles étant

constant.

6. Il n'est, bien sûr, pas interdit d'exprimer  $U$  en fonction de  $T$  et  $V$

par exemple ; simplement

la fonction d'état  $U(T,V)$  n'est pas une fonction caractéristique.

## A.3. L'exemple du modèle du gaz parfait monoatomique

Nous allons tout de suite voir sur un exemple l'intérêt et l'originalité de la notion de fonction caractéristique.

### A.3.1 - Expression de $S(T,V)$ et $S(U,V)$ pour un gaz parfait monoatomique

- Rappelons les hypothèses sur lesquelles repose le modèle du gaz parfait :
  - α) les particules constituant le gaz sont supposées **sans interaction à distance**<sup>7</sup> ;
  - β) elles sont également supposées de volume négligeable, c'est-à-dire **ponctuelles**.

Dans ces conditions, un gaz parfait à l'équilibre est caractérisé expérimentalement par la donnée de :

i) son « équation d'état » :  $PV = nRT$  ;

ii) son énergie interne  $U$ , qui ne dépend que de la température  $T$  (et bien sûr du nombre de particules le constituant) :  $U = U(T, n)$ <sup>8</sup>.

- Nous supposons en outre que le gaz est monoatomique. Dans ce cas, nous avons vu en première année que son énergie interne s'écrit :

$$U = \frac{3}{2} nRT \text{ (ce qui permet de préciser le point ii) précédent).}$$

- Calculons l'entropie  $S$  du gaz parfait monoatomique en fonction de sa température  $T$  et de son volume  $V$ .

Écrivons l'identité thermodynamique relative à  $S$  :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV.$$

À l'aide de l'expression de  $U$  et de l'équation d'état, nous obtenons :

$$dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V},$$

ce que nous intégrons entre un état de référence  $(T_0, V_0)$  et l'état  $(T, V)$ . Finalement, nous obtenons :

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \frac{3}{2} nR \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right).$$

- Comme  $U = \frac{3}{2} nRT$ , l'expression de  $S(U, V)$  est obtenue immédiatement :

$$S(U, V) = S(U_0, V_0) + \frac{3}{2} nR \ln \left( \frac{U}{U_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)$$

où  $U_0$  désigne  $U(S_0, V_0)$ .

Pour passer de  $S(T, V)$  à  $S(U, V)$ , il semble que nous n'ayons effectué qu'un changement de variable. Nous allons constater que celui-ci n'est pas anodin.

### A.3.2 - $S(U, V)$ est une fonction caractéristique, pas $S(T, V)$

- Supposons que nous ne connaissions du système que l'expression de son entropie  $S$  en fonction des variables  $U$  et  $V$ . Quels renseignements pouvons-nous tirer de l'expression de  $S(U, V)$  ?

Écrivons l'identité :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV.$$

**7.** Les interactions à distance nulle, c'est-à-dire les chocs entre particules, ne sont pas négligées explicitement, mais sont très improbables. C'est là le point le plus discuté du modèle du gaz parfait : en effet, nous avons vu en première année (et nous reverrons au chapitre 4) que le libre parcours moyen tend vers l'infini dans un gaz parfait, ce qui signifie que la probabilité qu'une particule d'entrer en collision avec une autre est nulle. Aussi rares soient-elles, les collisions jouent pourtant un rôle essentiel pour que l'équilibre thermodynamique puisse être atteint : pas de thermalisation possible d'un gaz sans collisions !

**8.** C'est la première loi de Joule. On aurait pu, de manière équivalente, caractériser le gaz parfait à l'équilibre par la donnée de son équation d'état et de son enthalpie  $H(T, n)$  (deuxième loi de Joule).

L'expression de  $S(U,V)$  obtenue au paragraphe précédent nous donne les deux dérivées premières de  $S$  :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{3}{2} nR \frac{1}{U} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{3}{2} nR \frac{1}{V}.$$

En identifiant ces deux expressions avec  $\frac{1}{T}$  et  $\frac{P}{T}$ , nous obtenons finalement :

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad \text{et} \quad PV = nRT,$$

c'est-à-dire la totalité de l'information que nous avons utilisée pour aboutir à l'expression de  $U(S,V)$ .

#### Propriété 2

**La fonction caractéristique  $S(U,V)$**  contient toute l'information thermodynamique sur le fluide à l'équilibre thermodynamique<sup>9</sup>.

Nous admettons que ce résultat est très général et est valable quelle que soit la nature du fluide étudié.

9. Encore une fois, la fonction  $U(S,V)$  est une fonction caractéristique équivalente, sur le plan de son contenu, à  $S(U,V)$ .

• Imaginons maintenant que nous ne connaissions que l'expression  $S(T,V)$  de l'entropie du fluide à l'équilibre. Écrivons la différentielle de  $S$  :

$$dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

$$\text{Or : } dS = \frac{1}{T} dU(T,V) + \frac{P}{T} dV = \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right) dT + \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right) dV.$$

*A priori*, l'énergie interne  $U$  dépend de  $T$  et de  $V$  (nous ne savons pas que c'est un gaz parfait !). Il nous est donc impossible de conclure et de remonter à l'information que nous avons initialement utilisée pour obtenir l'expression de  $S(T,V)$ .

La fonction  **$S(T,V)$  n'est donc pas une fonction caractéristique** du système : **son contenu est moins riche que celui de la fonction caractéristique  $S(U,V)$ .**

#### Application 1 Comparaison des fonctions $U(S,V)$ et $U(T,V)$ d'un gaz parfait

- 1) À partir de l'entropie  $S(U,V)$  d'un gaz parfait constitué de  $N$  particules, déterminer la fonction caractéristique  $U(S,V)$ .
- 2) En déduire l'équation d'état et l'expression de l'énergie interne  $U$  du gaz parfait en fonction de sa température.
- 3) On suppose maintenant que l'on ne dispose que de l'énergie interne  $U(T,V) = \frac{3}{2} nRT$  du gaz. Est-il possible d'en déduire son équation d'état ?

#### Solution

1) Il suffit d'inverser la relation  $S(U,V)$  obtenue précédemment, ce qui donne :

$$U(S, V) = U_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \exp\left(\frac{2(S - S_0)}{3 nR}\right).$$

2) On écrit  $dU = T dS - P dV$  et on en déduit :

$$\text{i) } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = U_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{2}{3 nR} \exp\left(\frac{2(S - S_0)}{3 nR}\right) = \frac{2U}{3 nR}, \text{ soit : } U = \frac{3}{2} nRT ;$$