

## CHAPITRE A : INTRODUCTION ET OUTILS MATHÉMATIQUES

### INTRODUCTION : les échelles de la physique

*La thermodynamique est une discipline de la physique qui fournit un ensemble de principes et notions permettant de décrire l'état d'un système matériel et son évolution, à l'échelle **macroscopique**.*

*Macroscopique = constitué d'un grand nombre  $N$  de particules élémentaires*

*Critère « grand nombre » en thermodynamique :  $\ln N \gg 1$*

*Ce critère est typiquement réalisé pour 1 mole de matière :  $\ln N_A = 54,7$ .*

*Rappel : 1 mole contient  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  atomes ou molécules.*

*-> Historique : industrialisation de l'Europe au XIXe siècle, développement simultané des applications (moteurs à vapeur) et de la théorie de la thermodynamique*

*Une date 1824 : publication de « Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance » du français Sadi Carnot. C'est l'ouvrage fondateur, qui a été le point de départ de l'élaboration de la théorie thermodynamique, dont le formalisme s'est stabilisé à la fin du XIXe siècle.*

*Discipline scientifique qui a contribué à l'émergence du concept d'**énergie**, fondamental en physique, ainsi qu'à l'étude de ses différentes formes : mécanique, électrique, thermique, chimique, nucléaire, magnétique, etc... Aujourd'hui c'est une version moderne qui est enseignée et qui garde une grande portée pour comprendre le monde qui nous entoure. En particulier, la thermodynamique donne les lois universelles qui régissent les **échanges d'énergie**.*

*La méthode thermodynamique permet de décrire de façon « phénoménologique » n'importe quel problème macroscopique, ceci sans forcément connaître les lois qui règnent à l'échelle microscopique. Cette approche puissante et prédictive justifie pleinement son enseignement en première année, par son importance dans une formation scientifique.*

*-> Applications actuelles: moteurs (à vapeur, à combustion interne,...), chauffage/climatisation, machines thermiques (réfrigérateur, pompe à chaleur, ...), transformations de l'énergie (centrale nucléaire, thermique ou hydraulique, éolienne, panneau solaire photovoltaïque, LED...),....*

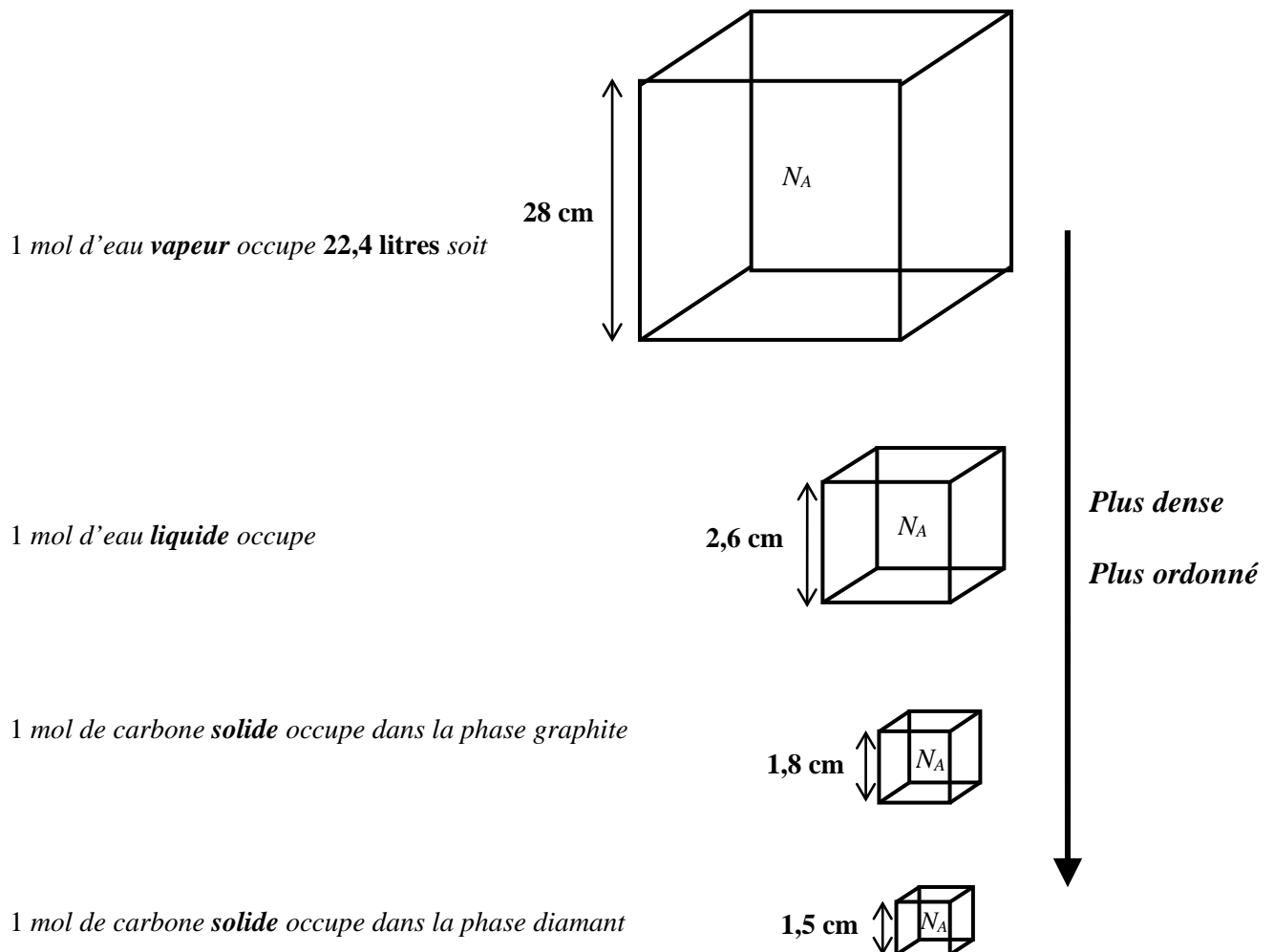
## Rappel sur les états de la matière :

Un **corps pur** est constitué d'un corps unique de formule chimique bien définie.

Ex :  $O_2$ , Fe corps pur simples,  $H_2O$ ,  $CO_2$  corps pur composés

Une **phase** est une partie de l'espace où les propriétés physiques sont continues en chacun de ses points.

Exemple : une mole d'eau sous différentes phases, dans la pièce où l'on se trouve :  $P \approx 1,013 \cdot 10^5$  Pa et  $T \approx 20^\circ C$



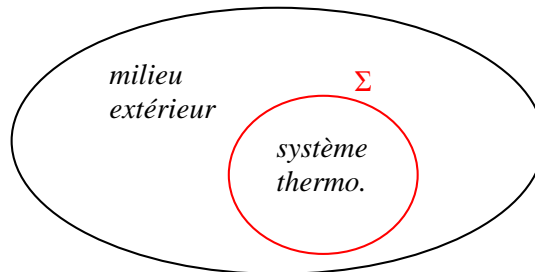
Commentaire macro-microscopique : A l'échelle macroscopique, on observe une discontinuité de la densité, ou du volume molaire à l'interface liquide/gaz. Si on imagine qu'on se fait tout petit et qu'on se promène à la surface de l'eau dans un verre, à l'échelle microscopique, on verra une discontinuité de la distance moyenne entre particules.

**Fluide** = Gaz ou liquide

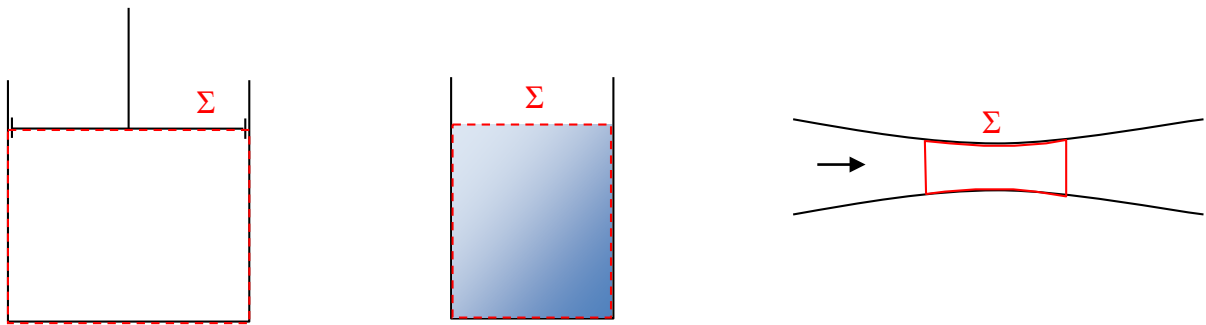
## I- DEFINITIONS et VOCABULAIRE à apprendre

### 1) Système thermodynamique

Un système thermodynamique est une partie de l'espace composée d'un corps ou ensemble de corps. Il est délimité par une **surface frontière**  $\Sigma$ , le séparant du reste de l'univers (appelé **milieu extérieur**).



La surface frontière  $\Sigma$  peut être matérialisée par une surface existante (ex : parois d'un cylindre où est enfermé du gaz, eau dans un verre) ou fictive (ex : écoulement d'un fluide dans un tuyau)



Définir la frontière du système thermodynamique est la première étape du raisonnement thermodynamique. La deuxième étape consistera à faire le bilan des échanges d'énergie et/ou de matière à travers cette surface.

La surface frontière  $\Sigma$  du système thermodynamique peut être :

- **déformable** ou **indéformable**
- étanche ou perméable à la matière
- **adiabatique** (« étanche » aux échanges de chaleur) ou **diatherme** (de forte conductivité thermique).

#### Vocabulaire à apprendre :

Système **ouvert** = échanges d'énergie et de matière à travers la frontière avec le milieu extérieur  
Système **fermé** = échanges d'énergie mais pas de matière échangée avec le milieu extérieur ( $N=cst$ )  
Système **isolé** = pas d'échanges d'énergie, ni de matière avec le milieu extérieur

## 2) Variables (ou paramètres) d'état

*L'échelle d'observation humaine dans la vie de tous les jours est typiquement macroscopique. Même une petite quantité de matière contient un nombre gigantesque de particules élémentaires. Une goutte d'eau d' $1\text{ mm}^3$  contient  $3 \times 10^{19}$  molécules  $\text{H}_2\text{O}$ .*

*Il est inconcevable d'essayer de décrire un système macroscopique par la position et la vitesse de toutes les particules qui le composent, comme en mécanique du point. Même les plus puissants calculateurs actuels n'y parviendraient pas. Par exemple, stocker la position et la vitesse à un instant donné de l'ensemble des molécules de la goutte d'eau occuperait 1 milliard de disques durs d' $1\text{ To}$ .*

*Les seules approches pertinentes sont la physique statistique (connaissance des lois microscopiques associée à des méthodes statistiques) ou la thermodynamique classique (ici, dans ce cours). Ces deux disciplines montrent que de l'échelle microscopique, émerge un petit nombre de grandeurs physiques mesurables à notre échelle (macroscopique): ce sont les variables d'états.*

*Le système thermodynamique est décrit par un nombre limité ( $\ll N$ ) de grandeurs physiques mesurables, appelées les **variables d'état**.*

*Ex :* les variables d'état pour un corps pur sont par exemple: quantité de matière  $N$  (ou  $n=N/N_A$ ), volume  $V$ , pression  $P$ , et température  $T$ .

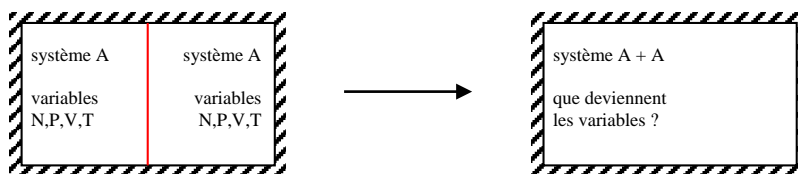
**Equilibre thermodynamique** = situation où toutes les variables d'états sont bien définies et constantes au cours du temps.

*La thermodynamique classique est l'étude des états d'équilibre et du passage d'un état à l'autre par des transformations. Contrairement à ce que pourrait laisser croire le terme dynamique, en thermodynamique classique, on ne s'intéresse pas à l'aspect temporel des transformations (ex : régimes transitoires pour atteindre l'équilibre).*

## 3) Deux types de variables d'état : caractère intensif ou extensif

*Imaginez un système A isolé dans un état d'équilibre donné et un autre système identique A dans le même état d'équilibre. Comment évoluent les variables d'état lorsqu'on réunit les deux systèmes ?*

*Exemple:* deux volumes identiques d'un même gaz dans un récipient adiabatique et indéformable. Les deux compartiments sont initialement séparés par une paroi. On la retire.



*A l'état final, le système A+A est tel que :*

- $V$  a doublé,  $N$  a doublé  $\Rightarrow V$  et  $N$  sont des variables extensives
- $P$  n'a pas changé,  $T$  n'a pas changé  $\Rightarrow P$  et  $T$  sont des variables intensives

**Variable extensive** = grandeur additive liée aux dimensions du système et proportionnelle à la quantité de matière qu'il contient.

**Variable intensive** = grandeur définie en chaque point à l'intérieur du système et indépendante de la quantité de matière qui le compose.

Important : savoir utiliser le caractère extensif/intensif au même titre que l'homogénéité des unités.

#### 4) Equations d'état et fonctions d'état

Les équations d'état servent à décrire le comportement physique des corps matériels à l'équilibre (solides, liquide, gaz, ...). Pour un corps pur, les variables d'état sont au nombre de quatre :  $n$ ,  $V$ ,  $P$  et  $T$ . La démarche thermodynamique consiste à mener des expériences (c.f. III) pour établir les relations entre variables, relations mathématiques qu'on appelle équations d'état.

**équation d'état** = relation mathématique reliant entre elles les variables d'états d'un système thermodynamique **à l'équilibre**.

Cas des gaz: selon le domaine de pression et température, il existe différentes équations d'état qui décrivent plus ou moins précisément le comportement des gaz observé expérimentalement:

- Equation d'état du gaz parfait  $PV = nRT$ , où  $R$  est un coefficient constant.
- Equation d'état de van der Waals :  $(P + a n^2/V^2)(V/n - b) = nRT$ , où  $R$ ,  $a$ , et  $b$  sont des constantes.

Ces équations d'états des gaz font intervenir les 4 variables  $n$ ,  $V$ ,  $P$  et  $T$  et des coefficients constants. Si le système est fermé ( $n = \text{cst}$ ), alors l'équation d'état ne fait plus intervenir que 3 variables.

De façon plus générale,

$f(P, V, T) = 0$  est l'équation d'état d'un corps pur en système fermé.

Deux façons d'écrire une équation d'état :

- Equation implicite ci-dessus:  $f(P, V, T) = 0$  où  $f$  est une fonction des 3 variables  $P$ ,  $V$  et  $T$ . Cette relation relie 3 variables, donc seules 2 sont indépendantes. En d'autres termes, à partir de la connaissance des valeurs de 2 variables à l'équilibre, on peut déduire la 3<sup>e</sup>.
- Equation explicite : si on choisit  $P$  et  $T$  comme variables indépendantes, l'équation d'état peut parfois s'écrire  $V = g(P, T)$ . La fonction de deux variables  $V(P, T)$  est alors appelée une **fonction d'état**.

Ex :  $V(P, T) = nRT/P$  est une formulation explicite de l'équation d'état  $PV = nRT$ .

Attention, il n'est pas toujours possible d'exprimer l'équation d'état explicitement (ex : van der Waals)

Pour pratiquer la thermodynamique, il faut savoir manipuler les **fonctions de plusieurs variables**.

#### 5) Système multi-phasés

Toutes les variables d'états ne sont pas indépendantes entre elles. Il existe un nombre minimal de paramètres intensifs nécessaires pour décrire le comportement d'un corps pur. Ce nombre s'appelle la **variance**  $v$  et dépend du nombre de phases en équilibre,  $\phi$ , qui composent le système. Vous pourrez démontrer plus tard la Loi de Gibbs pour un système fermé :  $v = 2 + C - \phi$ , où  $C$  est le nombre de constituants du système.

→  $v = 2$  pour un corps pur monophasé : les deux variables intensives indépendantes sont  $P$  et  $T$ . C'est le cas habituel traité dans ce cours. Le système = un gaz ou un liquide ou un solide.

→  $v = 1$  pour un corps pur en équilibre sous deux de ses phases: Si la pression est fixée, alors la température où l'on peut trouver les deux phases en équilibre est connue précisément (et inversement). En d'autres termes, en plus des équations d'états de chacune des phases, se rajoute une relation  $T = f(P)$ . Par exemple,  $0^\circ\text{C}$  est LA température de l'équilibre eau-glace à la pression atmosphérique. La glace peut exister à température plus élevée, mais sous de plus fortes pressions (voir vidéo e-campus).

→  $v = 0$  pour un corps pur en équilibre sous 3 phases : l'équilibre eau liquide/glace/vapeur d'eau est obtenu pour des valeurs de pression et température  $P_t = 0.006 \text{ atm}$  et  $T_t = 273.16 \text{ K}$  et uniquement pour valeurs. C'est le **point triple de l'eau**. Dès qu'on s'écarte de ces valeurs, on voit disparaître une des 3 phases (N.B. : l'équilibre eau liquide/glace/vapeur ne peut s'établir à la pression atmosphérique).

## II- OUTILS MATHÉMATIQUES : FONCTIONS DE PLUSIEURS VARIABLES

Les notations à connaître sont indiquées en rouge.

### 1) Fonctions d'une seule variable $f(x)$

#### a-Variation et différentielle d'une variable $x$

Soit une variable d'état  $x$  à valeurs réelles, on appelle **variation** de  $x$  la quantité :

$$\Delta x = x_f - x_i$$

où  $x_f$  est la valeur prise par  $x$  à l'état final et  $x_i$  est la valeur prise à l'état initial.

Lorsque la différence  $x_f - x_i$  est infiniment petite (lorsqu'elle tend vers 0), on l'appelle **différentielle de la variable  $x$**  et on la note  **$dx$**

Remarque : la différentielle d'une constante est nulle.

Notations à apprendre :  **$d$**  pour la différentielle («  $d$  droit »),  **$\Delta$**  pour la variation («  $\Delta$  »)

#### b- Différentielle d'une fonction d'une seule variable $f(x)$ dérivable

Définition de la différentielle  $df$  d'une fonction  $f$  en  $x$  :

$$df = f'(x)dx$$

Rappel : définition et notations de la dérivée première :  **$f'(x)$**  =  $\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}$

Remarquez la signification de la notation  $df/dx$  en termes de rapport des différentielles  $df$  et  $dx$ .

Remarque : la différentielle est un outil mathématique. En physique, ce que l'on sait mesurer, ce sont les variations des variables entre états d'équilibre. Considérons deux variables d'état  $x, y$  d'un système thermodynamique. A l'état initial, on mesure  $x_i$  et  $y_i$ . A l'état final, on mesure  $x_f$  et  $y_f$ . On déduit  $\Delta x = x_f - x_i$  la variation de  $x$ , et  $\Delta y = y_f - y_i$  la variation de  $y$ . Si les variables d'états sont reliées par l'équation d'état  $y=f(x)$ , alors  $\Delta y = \Delta f = f(x_i + \Delta x) - f(x_i)$ , variation de la fonction  $f$ .

On comprend à quoi correspond la différentielle avec le développement de Taylor de la fonction  $f$  :

$$f(x + \Delta x) = f(x) + f'(x)\Delta x + f''(x)\frac{(\Delta x)^2}{2} + f'''(x)\frac{(\Delta x)^3}{6} + \dots$$

On voit que  $\Delta f = f(x + \Delta x) - f(x) \approx f'(x)\Delta x$  dès qu'on peut négliger les termes d'ordre supérieur.

C'est le cas dès que  $\Delta x$  est « suffisamment petit », puisqu'alors  $(\Delta x)^3 \ll (\Delta x)^2 \ll \Delta x$

Lorsque  $\Delta x$  tend vers 0,  $\Delta x = dx$  (par définition) et alors  $\Delta f \approx df$

Ce raisonnement justifie l'

**Approximation des petites variations** : si la variation de  $\Delta x$  est faible devant  $x$ , on pourra assimiler  $\Delta x$  à  $dx$  et  $\Delta f$  à sa différentielle  $df$  si bien que :

$$\Delta f \approx f'(x) \Delta x$$

Ex :  $f(x) = 3x^2$ , on calcule la dérivée de  $f$  et on en déduit que la différentielle de  $f$  vaut  $df = 6x dx$

Si  $\Delta x$  petit, alors  $\Delta f \approx 6x \Delta x$  dans l'approximation des petites variations.

Exercice pour s'entraîner à la maison : calculer la valeur approchée de  $\sqrt{26}$  connaissant la valeur de  $\sqrt{25}$  à l'aide de l'approximation des petites variations.

### 3) Fonctions de deux variables $f(x,y)$ (généralisable à 3 variables et plus)

#### a) Dérivées partielles (premières)

On les obtient **en dérivant par rapport à une seule variable, en considérant les autres comme des constantes**.  $f(x,y)$  possède donc deux dérivées premières.

Elles sont notées  $\frac{\partial f}{\partial x}_y$  et  $\frac{\partial f}{\partial y}_x$ , ou parfois aussi  $f'_x(x,y)$  et  $f'_y(x,y)$ .

$\frac{\partial f}{\partial x}_y$  se dit « dérivée de  $f$  par rapport à (la variable)  $x$ , (la variable)  $y$  étant constante ».

Remarque : Les dérivées partielles se distinguent par une notation avec des « dé rond »  $\partial$ , alors que la dérivée d'une fonction  $f(x)$  se note avec un « dé droit »  $df/dx$ .

Exemple 1 :  $f(x,y) = x \cos y + y/x + \sin y$  avec des variables mathématiques

$$\frac{\partial f}{\partial x}_y = \cos y - y/x^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}_x = -x \sin y + 1/x + \cos y$$

Exemple 2 :  $P(V,T) = RT/V$  avec des variables thermodynamiques, ici gaz parfait avec  $n = 1$  mol.

$$\frac{\partial P}{\partial V}_T = -RT/V^2$$

$$\frac{\partial P}{\partial T}_V = R/V$$

Remarque importante : les dérivées premières sont aussi des fonctions de 2 variables.

#### b) Dérivées d'ordre supérieur

$\frac{\partial f}{\partial x}_y$  se dérive une deuxième fois pour obtenir

$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$

$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$

qui se note  $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}_y$

$\frac{\partial f}{\partial y}_x$  se dérive une deuxième fois pour obtenir

$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$

$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$

qui se note  $\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}_x$

**Théorème de Schwartz :** les **dérivées secondes croisées** d'une fonction  $f(x,y)$  sont égales :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \bigg|_x = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \bigg|_y \text{ qui pourra être noté alors simplement } \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

Autrement dit : on peut dériver indifféremment d'abord par rapport à  $x$  puis par rapport à  $y$ , ou commencer par  $y$  puis  $x$ , on trouvera le même résultat.

Exemple 1: suite avec la même fonction  $f(x,y) = x \cos y + y/x + \sin y$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \bigg|_y = \frac{2y}{x^3}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \bigg|_x = -\sin y - \frac{1}{x^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \bigg|_y = -\sin y - \frac{1}{x^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \bigg|_x = -x \cos y - \sin y$$

c) Différentielle

Définition :  $df = \frac{\partial f}{\partial x} \bigg|_y dx + \frac{\partial f}{\partial y} \bigg|_x dy$  est la différentielle de la fonction  $f(x,y)$ .

Exemple 1: toujours avec la même fonction,  $df = (\cos y - y/x^2)dx + (-x \sin y + 1/x + \cos y)dy$

### 3) Formes différentielles

Définition : on appelle **forme différentielle** une expression du type  $g(x,y)dx + h(x,y)dy$

Est-ce qu'il existe une fonction  $f(x,y)$  telle que  $df = g(x,y)dx + h(x,y)dy$ ?  
Si oui on dira que la forme différentielle est **totale exacte**.

Autrement dit, est-ce qu'il existe une fonction  $f$  telle que  $\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} \bigg|_y = g(x,y) & (1) \\ \frac{\partial f}{\partial y} \bigg|_x = h(x,y) & (2) \end{cases}$

Si la réponse est oui, alors d'après le théorème de Schwartz, les dérivées secondes croisées de  $f$  doivent être égales. Par conséquent,  $\frac{\partial g}{\partial y} \bigg|_x = \frac{\partial h}{\partial x} \bigg|_y$  appelé **critère des dérivées croisées**.

-> Pour répondre à la question on examine ce critère.

1<sup>er</sup> cas :  $\frac{\partial g}{\partial y} \bigg|_x \neq \frac{\partial h}{\partial x} \bigg|_y$  alors il n'existe pas de telle fonction  $f$  d'après le théorème de Schwartz.

$g(x,y)dx + h(x,y)dy$  n'est pas une forme différentielle totale exacte

2<sup>e</sup> cas :  $\frac{\partial g}{\partial y} \bigg|_x = \frac{\partial h}{\partial x} \bigg|_y$ , on admettra alors que la réciproque est vraie et qu'il existe une telle fonction  $f$ .  
 $g(x,y)dx + h(x,y)dy$  est une forme différentielle totale exacte.



Ex :  $y \, dx + x \, dy$  est une forme totale exacte car  $\left. \frac{\partial}{\partial y}(y) \right|_x = 1$  et  $\left. \frac{\partial}{\partial x}(x) \right|_y = 1$

-> Comment trouver f ?

Ex : f vérifie le couple d'équations 
$$\begin{cases} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = y & (1) \\ \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = x & (2) \end{cases}$$

La méthode suivante permet, à tous les coups, de trouver l'ensemble des fonctions f: on intègre (1) par rapport à x avec y constante, puis on dérive l'expression obtenue par rapport à y à x constant pour utiliser (2).

-> Intégration de (1) par rapport à x avec y constant, on obtient  $f(x,y) = \int y \, dx + K(y) = xy + K(y)$

N.B. : attention, la constante d'intégration K(y) dépend de y après une intégration à y constant.

-> Pour trouver K(y), on dérive le résultat précédent par rapport à y, cela donne :

$$\frac{dK}{dy} = \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial}{\partial y}(xy) \right)_x = \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = x. \text{ Or } \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \text{ est connue, elle est donnée par l'équation (2).}$$

Ici on trouve  $\frac{dK}{dy} = 0$ , c'est-à-dire  $K(y) = \text{cste}$ , mais cela ne sera pas forcément toujours le cas.

En conclusion, les fonctions f telles que  $df = y \, dx + x \, dy$  sont les fonctions  $f(x,y) = xy + K$ ,  $K \in \mathbb{R}$ . On les a toutes trouvées.

#### e) Approximation des petites variations

Si les variations  $\Delta x$  et  $\Delta y$  sont suffisamment petites, on assimilera  $\Delta x$  à  $dx$ ,  $\Delta y$  à  $dy$  et  $\Delta f$  à sa différentielle  $df$ , si bien que

$$\Delta f \approx \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \Delta x + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \Delta y$$

Remarque : en dehors de la thermodynamique, cette approximation des petites variations est très importante pour les calculs des incertitudes de mesure. Cela permet de sommer les incertitudes associées à chacun des paramètres de la mesure.

### 5) Intégrales curvilignes

En physique, on est souvent amené à « sommer » des formes différentielles.

Exemple : en mécanique du point, une particule repérée par ses coordonnées dans le plan (x,y) et soumise à une force  $\vec{F} = \begin{pmatrix} F_x(x,y) \\ F_y(x,y) \end{pmatrix}$

Le **travail élémentaire** de la force  $\vec{F}$  entre un point (x,y) et un point voisin (x+dx, y+dy) vaut

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = F_x(x,y) \, dx + F_y(x,y) \, dy$$

Le travail élémentaire  $\delta W$  est donc une **forme différentielle** des 2 variables x et y.

La somme des travaux élémentaires lorsqu'on passe de l'état initial  $(x_i, y_i)$  à l'état final  $(x_f, y_f)$  en suivant une courbe  $C$  s'écrit alors :

$$W_{i \rightarrow f} = \oint_C \delta W$$

Ce type d'intégrale est dite **intégrale curviligne**, le long d'un chemin  $C$ .

Exemple en mécanique : si vous frottez votre trousse sur la table, le travail des forces de frottement dépendra de la trajectoire que vous lui aurez fait suivre. Les frottements sont un exemple de force qu'on appelle non conservative : il faut connaître précisément le chemin suivi  $C$  pour calculer l'intégrale  $\oint_C \delta W$ , qui correspond à l'énergie mécanique produite par frottements.

→ Cas particulier : si  $\delta W$  est une différentielle totale exacte

Cela signifie qu'il existe une fonction  $V(x, y)$  dont  $\delta W$  est la différentielle. Alors le travail s'exprime plus simplement :

$$W_{i \rightarrow f} = \Delta V = V(x_f, y_f) - V(x_i, y_i)$$

Dans ce cas, on constate que le travail total effectué par la force du point initial au point final, dépend uniquement des valeurs de la fonction  $V(x, y)$  aux points initiaux et finaux. Autrement dit, le travail **ne dépend pas du chemin suivi**.

Exemple en mécanique : Le travail élémentaire de la force de pesanteur  $\vec{F} = m\vec{g}$ , s'écrit  $\delta W = mg \, dz$ . Cette expression est LA différentielle de la fonction  $f(z) = mgz$ . Ce résultat s'exprime également en terme d'énergie potentielle  $E_p = -mgz$ , dont dérive la force de pesanteur  $\vec{F} = -\vec{\nabla} E_p$  (force conservative).

### III- DEMARCHE EXPERIMENTALE POUR DETERMINER L'EQUATION D'ETAT D'UN SYSTEME THERMODYNAMIQUE

Exemple 1 : un système fermé ( $n = \text{cst}$ ) constitué d'un corps pur monophasé. On a vu que les variables d'états étaient  $P$ ,  $V$  et  $T$ . L'équation d'état s'obtient grâce à la mesure des coefficients thermo-élastiques :

$$\text{Coefficient de dilatation isobare } \alpha = \left( \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{Coefficient de variation de pression isochore } \beta = \left( \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{Coefficient de compressibilité isotherme } \chi_T = - \left( \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

→ Remarque : La mesure de deux coefficients thermo-élastiques sur trois suffit car on peut montrer que  $\alpha = \beta \chi_T P$ . C'est une conséquence directe du théorème mathématique des « fonctions implicites » entre les 3 dérivées premières d'une fonction de 3 variables.

→ Exemple d'expérience : on enferme un volume de gaz dans un cylindre à piston et on mesure la variation de son volume  $V$  lorsqu'on fait varier la pression  $P$  en maintenant la température  $T$  constante (comment faire techniquement ?). Ce type d'étude permet de déterminer  $\Delta V / \Delta P$  et d'en déduire  $\chi_T$ . On procède de même pour  $\alpha$ .

→ Exercice à la maison : chercher l'équation d'état d'un gaz dans un cas concret où le résultat des mesures est modélisé par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \alpha_{\text{mesuré}} = \frac{A}{AT+BP} \\ \chi_{T\text{mesuré}} = \frac{1}{P} - \frac{B}{AT+BP} \end{cases} \quad \text{avec A, B constantes}$$

En pratique, aujourd'hui la plupart des corps purs ont été isolés (c.f. tableau périodique de Mendeleïev) et leurs coefficients thermo-élastiques mesurés. Ils sont donnés avec précision dans des tables thermodynamiques (c.f. CRC Handbook of Physics and Chemistry).

Exemple 2 : Fil élastique (ex : caoutchouc). Les paramètres d'états sont température  $T$ , tension appliquée sur le fil  $F$  et la longueur du fil  $L$ . De la même manière, des mesures thermo-élastiques permettent d'établir l'équation d'état  $F=f(T, L)$ .

A température fixe et dans l'approximation des petites variations de la longueur de l'élastique, on déduit que  $\Delta F \approx \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T \Delta L$ , ce qui s'écrit plus souvent  $F=k(L-L_0)$  où  $L_0$  est la longueur du fil au repos.

Cette expression est couramment utilisée pour modéliser le comportement des ressorts, où  $k$  exprime sa raideur, qui dépend de la température.

## SAVOIR

---

- *Macroscopique / microscopique*
- *Système thermodynamique + ouvert/fermé/isolé*
- *Corps pur, phase, fluide*
- *Variable d'état / Equation d'état / Fonction d'état*
- *Intensif / Extensif*
- *Equilibre thermodynamique*
- *Variation, différentielle, dérivées partielles d'une fonction et notations associées*
- *Théorème de Schwartz*
- *Approximation des petites variations*
- *Forme différentielle / totale*
- *Critère des dérivées croisées*

## SAVOIR-FAIRE

---

- *Dériver et différentier une fonction d'une ou plusieurs variables*
- *Reconnaître une forme différentielle totale, et savoir trouver les fonctions dont elle est la différentielle*
- *Sommer une forme différentielle*