

11 Relations thermodynamiques

Parmi les variables thermodynamiques, seul un petit nombre peut faire l'objet de mesures directes : p, v, T . On peut déduire les valeurs des variables non mesurables à partir des données expérimentales grâce à des relations thermodynamiques, dont nous allons à présent établir les principales.

11.1 L'équation de Clapeyron

L'équation de Clapeyron décrit la variation des conditions d'équilibre entre deux phases. À la section 7.4.2, on a établi la relation suivante entre les propriétés d'une liquide et d'une vapeur en équilibre :

$$h_g - h_l = T(s_g - s_l)$$

Par conséquent, le long de la courbe de saturation,

$$d(h_g - h_l) = Td(s_g - s_l) + (s_g - s_l)dT$$

Mais par ailleurs, $dh = Tds + vdp$, et donc

$$d(h_g - h_l) = Td(s_g - s_l) + (v_g - v_l)dp$$

En combinant avec la relation précédente, on obtient

$$(s_g - s_l)dT = (v_g - v_l)dp \quad \rightarrow \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} = \frac{h_g - h_l}{T(v_g - v_l)} \quad (11.1)$$

Cette relation permet de déterminer la chaleur latente de vaporisation $L = h_g - h_l$ à partir des mesures de la courbe de vaporisation $p_{\text{sat}}(T)$ et des volumes massique de liquide et de vapeur saturés.

Pour les températures (et donc les pressions) pas trop proches des conditions critiques, $v_l \ll v_g$ et l'on peut faire l'approximation de gaz parfait pour la phase vapeur $v_g = RT/p$, de sorte que l'on obtient la forme simplifiée

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{L}{RT^2}p \quad (11.2)$$

Comme de plus, dans ces conditions, la chaleur latente est pratiquement indépendante de la température, on peut intégrer cette dernière équation pour obtenir finalement

$$\ln p_{\text{sat}} = A - \frac{L}{RT} \quad \rightarrow \quad p_{\text{sat}}(T) = C e^{-\frac{L}{RT}}$$

L'équation de Clapeyron (11.1) s'applique également mutatis mutandis aux autres équilibres de phase, en particulier pour l'équilibre solide-liquide. Comme dans ce cas $v_l - v_s$ est généralement très faible, il s'ensuit que la pente de la courbe de fusion est très élevée. Dans le cas de l'eau, qui se dilate en se solidifiant, $v_l - v_s < 0$ et par conséquent, la pente de la courbe de fusion est négative, ce qui est cohérent avec la discussion sur les propriétés thermodynamiques des substances pures à la section 3.6.

11.2 Rappels mathématiques

Comme on l'a déjà mentionné à de nombreuses reprises, l'état d'une substance pure est entièrement déterminé par la connaissance de deux variables thermodynamiques, mais le choix des variables thermodynamiques indépendantes est arbitraire. Toutefois, la théorie des fonctions de plusieurs variables permet d'établir des relations entre les dérivées des variables thermodynamiques dans plusieurs systèmes de variables indépendantes.

Considérons trois variables thermodynamiques quelconques x, y, z . En choisissant x et y comme variables indépendantes, la différentielle de la variable z s'écrit

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

où la dernière notation est habituellement utilisée en thermodynamique pour rendre clair le choix du couple de variables indépendantes.

On peut encore réécrire la relation précédente

$$dz = Mdx + Ndy$$

où

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{et} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

Pour une fonction $z(x, y)$ suffisamment dérivable, les dérivées secondes croisées sont égales et par conséquent

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (11.3)$$

Par ailleurs, en choisissant y et z comme couple de variables indépendantes, on a

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz$$

et d'autre part en choisissant x et z comme variables indépendantes

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz$$

Insérant cette dernière expression dans la précédente, on obtient

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz$$

ou encore

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z - 1 \right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz = 0$$

Comme dx et dz sont arbitraires, il s'ensuit que les deux termes entre crochets sont nuls.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z - 1 = 0 \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0$$

Multipliant la deuxième relation par $(\partial z / \partial x)_y$, et compte tenu de ce que, par la première,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1$$

on obtient la forme alternative

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + 1 = 0 \quad (11.4)$$

11.3 Les relations de Maxwell

Les relations de Maxwell sont des identités mathématiques corollaires des équations de Gibbs (7.8)

$$du = Tds - pdv \quad (11.5)$$

$$dh = Tds + vdp \quad (11.6)$$

En définissant l'énergie libre d'Helmoltz

$$a = u - Ts \quad (11.7)$$

et l'énergie libre de Gibbs

$$g = h - Ts \quad (11.8)$$

on déduit deux équations de Gibbs supplémentaires

$$da = -sdT - pdv \quad (11.9)$$

$$dg = -sdT + vdp \quad (11.10)$$

Ces équations sont de la forme $dz = Mdx + Ndy$. On peut donc appliquer l'identité mathématique générale (11.3), qui fournit les résultats

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (11.11)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \quad (11.12)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (11.13)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (11.14)$$

Par ailleurs, par la définition même des dérivées partielles et l'expression des équations de Gibbs,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p \quad (11.15)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v \quad (11.16)$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = -s, \quad \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -p \quad (11.17)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v \quad (11.18)$$

Toutes ces relations sont mises à profit pour calculer les variables thermodynamiques non directement mesurables à partir des données expérimentales. Ainsi, par exemple, les équations (11.13–11.14) permettent de calculer les variations d'entropie le long d'une isotherme à partir des mesures de p , v et T .

11.4 Relations thermodynamiques additionnelles

11.4.1 Énergie interne et entropie dans le système $T - v$

On a défini la chaleur massique isochore c_v comme

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

Mais par ailleurs,

$$du = T ds - p dv$$

Par conséquent, en développant la différentielle de l'entropie dans le système $T - v$,

$$du = T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \right] - p dv = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p \right] dv$$

Comme par ailleurs

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv = c_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

on en déduit par identification, et par application de la relation de Maxwell (11.13),

$$c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (11.19)$$

de sorte qu'on a finalement

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (11.20)$$

On déduit de cette expression que, si l'on connaît la chaleur massique à volume constant sur une isochore et une équation d'état pour p en fonction de T et v , alors il suffit d'intégrer (11.20) pour déterminer u en fonction de T et v dans toute la région de phase uniforme décrite par l'équation d'état.

Par ailleurs, on a

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad (11.21)$$

qui permet de déterminer s en fonction de T et v dans la même région.

11.4.2 Enthalpie et entropie dans le système $T - p$

On répète à présent l'analyse de la section précédente dans le système $T - p$. Avec

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

et l'équation différentielle de l'enthalpie

$$dh = T ds + v dp$$

on développe dans cette dernière expression la différentielle de l'entropie dans le système $T - p$,

$$dh = T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp \right] + v dp = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v \right] dp$$

Comme par ailleurs

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp = c_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp$$

on en déduit par identification, et par application de la relation de Maxwell (11.14),

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (11.22)$$

de sorte qu'on a finalement

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (11.23)$$

expression qui permet de déterminer h en fonction de T et p dans toute région de phase uniforme, pour peu qu'on connaisse la chaleur massique à pression constante sur une isobare et une équation d'état pour v en fonction de p et T .

Par ailleurs, on a également l'équation de l'entropie

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (11.24)$$

11.4.3 Relations concernant les chaleurs massiques

À partir des deux équations différentielles de l'entropie (11.21–11.24), on tire directement, par application de l'identité (11.3)

$$\left(\frac{\partial(c_v/T)}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

ou encore

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (11.25)$$

et

$$\left(\frac{\partial(c_p/T)}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

ou encore

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (11.26)$$

Par ailleurs, en égalant les deux équations différentielles de l'entropie

$$\frac{c_p}{T}dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp = \frac{c_v}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

on tire

$$dp = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \left[\frac{c_p - c_v}{T}dT - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \right]$$

d'où on déduit par identification

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{c_p - c_v}{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}$$

Résolvant cette dernière expression pour $c_p - c_v$ et utilisant l'identité (11.4), on obtient finalement

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \quad (11.27)$$

Observations

1. $c_p - c_v > 0$, puisque $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T < 0$ pour toutes les substances connues ;
2. comme $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ (qui est lié au coefficient de dilatation volumique, voir section suivante) est habituellement faible pour les liquides et les solides, $c_p - c_v$ est corollairement très faible, comme on l'a déjà souligné ;
3. enfin, $c_p - c_v \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0$.

11.5 Coefficients de dilatation volumique et de compressibilité isotherme et adiabatique

De même qu'on définit le coefficient de dilatation linéique pour les solides

$$\delta_T = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p$$

on peut définir un coefficient de dilatation volumique, applicable tant aux gaz et aux liquides qu'aux solides, par l'expression suivante

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (11.28)$$

Le coefficient de compressibilité isotherme, β_T représente quant à lui la variation de volume dû à une variation de pression à température constante

$$\beta_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (11.29)$$

Son inverse est appelé coefficient d'élasticité isotherme B_T

$$B_T \equiv -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad (11.30)$$

On définit enfin le coefficient de compressibilité adiabatique β_s qui représente la variation de volume dû à une variation de pression pour une transformation isentropique

$$\beta_s \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \quad (11.31)$$

et son inverse, le coefficient d'élasticité adiabatique B_s

$$B_s = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \quad (11.32)$$

Les coefficients de dilatation volumique et de compressibilité sont des variables thermodynamiques et, partant, ils sont fonction de deux variables indépendantes.

On les trouve dans les compendiums de propriétés physiques courants.