

JOURNAL  
DE  
MATHÉMATIQUES

PURES ET APPLIQUÉES

FONDÉ EN 1836 ET PUBLIÉ JUSQU'EN 1874

PAR JOSEPH LIOUVILLE

---

UMBERTO CRUDELI

**La notion d'énergie utile de la Thermodynamique**

*Journal de mathématiques pures et appliquées 8<sup>e</sup> série*, tome 2 (1919), p. 201-210.

[http://www.numdam.org/item?id=JMPA\\_1919\\_8\\_2\\_201\\_0](http://www.numdam.org/item?id=JMPA_1919_8_2_201_0)

 gallica

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Gallica de la Bibliothèque nationale de France  
<http://gallica.bnf.fr/>

et catalogué par Mathdoc  
dans le cadre du pôle associé BnF/Mathdoc  
<http://www.numdam.org/journals/JMPA>

*La notion d'énergie utile de la Thermodynamique;*

PAR UMBERTO CRUDELI.

I. Beltrami, dans une Note parue, en 1895, dans les *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei* <sup>(1)</sup> montrait (se maintenant, pourtant, simplement dans le champ de la réversibilité) comment on pouvait établir une notion d'énergie utile (mécaniquement utile) d'un système thermodynamique, même en regard aux évolutions non isothermes, dont il déterminait le type.

Les résultats obtenus par Beltrami dans cette Note, susceptibles, comme nous le verrons, d'être obtenus plus simplement [résultats échappés, à ce que nous en savons, aux auteurs de Thermodynamique <sup>(2)</sup>] méritent d'être complétés et réunis aux vues modernes traitant ces questions, au moins pour éclaircir et systématiser certains points, reconnaissant, en même temps, la contribution apportée, à cet égard, par cet insigne mathématicien italien.

Nous supposerons (comme le suppose Beltrami, duquel, pourtant

---

<sup>(1)</sup> *Sui potenziali termodinamici*, p. 473 (1<sup>er</sup> semestre).

<sup>(2)</sup> Par exemple, dans le deuxième volume (paru en 1911) du *Traité classique de Thermodynamique* de Duhem (*Traité d'Énergétique ou de Thermodynamique générale*), où se trouve (p. 37) la notion d'énergie utile, avec une Note historique-bibliographique sur le sujet, il n'existe aucun rappel du travail de Beltrami.

Dans le cours de suppléance à la chaire de Physique mathématique près de l'Université de Rome, ayant eu l'occasion de développer, pendant deux années consécutives, la Thermodynamique, il m'a paru que, même en ce qui concerne la didactique, il convenait d'introduire, de la manière que nous verrons ensuite, les notions d'énergie utile (dite aussi libre) et d'énergie liée, énergies que j'appellerai respectivement *énergie physique potentielle interne* (la première) et *énergie thermique* (la deuxième).

nous ne suivrons pas le procédé démonstratif) qu'il s'agit d'un système thermodynamique, dont l'état générique soit déterminé par un ensemble fini de paramètres indépendants  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n, \theta$ .

Parmi ceux-ci,  $\theta$  désignera la température absolue (uniforme) du système lui-même, pendant que les autres représenteront  $n$  variables normales qui seront désignées collectivement par  $\varphi$ . Cela posé, nous rappelant que la définition du système est supposée normale, nous verrons alors que l'expression du travail élémentaire  $dL$ , exécuté sur le système par les forces externes, sera

$$dL = \sum_{r=1}^n p_r d\varphi_r,$$

où  $p_r$  représente l'action externe correspondant au paramètre  $\varphi_r$ . Et, considérant le potentiel thermodynamique  $G$  du système, c'est-à-dire  $U(\varphi, \theta) - \theta S(\varphi, \theta)$ , où  $U$  représente l'énergie interne de la Thermodynamique et  $S$  l'entropie, nous aurons, comme conditions d'équilibre thermodynamique du système lui-même <sup>(1)</sup>,

$$\frac{\partial G}{\partial \varphi_r} = p_r \quad (r = 1, 2, \dots, n),$$

à ces relations on doit unir la relation supplémentaire, qui porte à  $n + 1$  (autant que les paramètres  $\varphi, \theta$ ) le nombre des équations pour la recherche des états d'équilibre.

Or, l'investigation de Beltrami peut se traduire par la suivante :

Rechercher les fonctions les plus générales  $u$ , de  $\theta$  et  $\varphi$ , et  $H$  de  $\varphi$  et  $u$ , pour lesquelles on ait identiquement

$$(1) \quad \frac{\partial G}{\partial \varphi_r} = \frac{\partial H}{\partial \varphi_r} \quad (r = 1, 2, \dots, n),$$

où  $\frac{\partial}{\partial \varphi_r}$  est symbole de dérivation explicite.

Beltrami (se maintenant simplement, comme nous l'avons déjà dit, dans le champ de la réversibilité) notait que la fonction  $H$  a vraiment l'office d'énergie libre (dite aussi utile) seulement

---

(1) DUHEM, *loc. cit.*, vol. I, p. 399.

pour les évolutions thermodynamiques satisfaisant à une relation  $u = \text{const.}$  Que l'on observe que, pour  $du = 0$ , résultera

$$\sum \frac{\partial \Pi}{\partial v_r} dv_r = d\Pi;$$

donc, en correspondance aux évolutions du type susdit, nous aurons

$$dL = d\Pi.$$

En supposant que, dans ces évolutions, ne soient pas comprises les isothermes, pour lesquelles, comme il est bien connu, c'est la  $G$  qui a le rôle d'énergie libre, nous supposons que  $u$  contient au moins une  $v$ .

Or, pour que les équations (1) subsistent, nous devons avoir

$$\frac{\partial(\Pi - G)}{\partial v_r} = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, n),$$

c'est-à-dire

$$H - G = \text{fonction de } \theta \text{ et de } u \text{ seulement.}$$

Et ceci quelles que soient (arbitrairement) les valeurs de  $\theta$  et de  $u$ , étant supposé que  $u$  contient au moins une  $v$ . Nous désignerons par  $\psi(\theta, u)$  cette fonction de  $\theta$  et de  $u$ . Donc, observant que  $d\Pi = 0$ , il résulte qu'on devra avoir

$$(2) \quad -\frac{\partial G}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial \theta}.$$

Mais, ainsi qu'il est bien connu,

$$-\frac{\partial G}{\partial \theta} = S;$$

donc

$$S = \frac{\partial \psi}{\partial \theta}.$$

Maintenant il faut distinguer deux cas, dont, premièrement, nous considérons le suivant (omis par Beltrami) :

Soit  $S$  fonction de  $\theta$  seulement, c'est-à-dire [suivant une dénomination de Duhem (1)] le système isothermo-isentropique. Cas

(1) *Loc cit.*, vol. I. p. 375.

que l'on doit aussi considérer, dans un traitement complet, bien que, à ce qu'il semble, les systèmes isothermo-isentropiques soient d'un faible intérêt pratique (1). Alors nous aurons

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta} = h'(\theta),$$

d'où

$$\psi = h(\theta) + k(u).$$

Mais, pour les systèmes isothermo-isentropiques, on a, ainsi qu'il est connu,

$$G = \Phi(\theta) + W(v);$$

et alors, ayant égard à (2), nous pourrons écrire

$$G = -h(\theta) + W(v);$$

à quoi correspondra

$$(3) \quad H = W(v) + k(u).$$

Donc, pour les systèmes isothermo-isentropiques, les relations (1) subsistent indépendamment de chaque type de  $u$ , parce que, alors,  $H$  est de la forme (3). Cette observation avait échappé à Beltrami, lequel retenait que le travail externe élémentaire, correspondant aux évolutions réversibles, ne pouvait jamais être une différentielle exacte, tandis qu'il y a exception pour le travail exécuté sur les systèmes isothermo-isentropiques. Pour ceux-ci, le travail externe, accompli dans une évolution réversible quelconque, est, comme c'est clair, déterminé par la seule connaissance de  $W$ , dans les états initial et final.

Cela étant, il reste à considérer, pour notre recherche, le cas dans lequel  $S$  n'est pas fonction de la température seulement. Alors l'égalité

$$S = \frac{\partial \psi}{\partial \theta}$$

constituera une relation du type (type Beltrami)

$$u = u(\theta, S),$$

---

(1) DUHEM, *loc. cit.*, p. 379. Ces systèmes, pourtant, dit Duhem, ont une grande importance théorique, à cause de leur caractère d'exception.

en y comprenant l'éventualité  $u = u(S)$ . Donc, dans l'hypothèse que le système ne soit pas isothermo-isentropique, la condition que  $u$  est du type  $u(\theta, S)$  (type qui, quand il n'y a qu'une  $\varphi$  parmi les paramètres, cesse, évidemment, d'être spécial) est nécessaire pour que l'on ait

$$\frac{\partial G}{\partial v_r} = \frac{\partial H}{\partial v_r} \quad (r = 1, 2, \dots, n).$$

Cette condition est aussi suffisante. En effet, ayant supposé précédemment que  $u$  contient au moins une  $\varphi$ , nous devons admettre que dans  $u(\theta, S)$  figure effectivement  $S$ , et, par suite, nous pourrions écrire

$$S = f(\theta, u).$$

Donc, désignant  $f(\theta, u)$  par  $\frac{\partial \psi}{\partial \theta}$ , nous aurons

$$S = \frac{\partial \psi}{\partial \theta}$$

et, par suite, aussi

$$-\frac{\partial G}{\partial \theta} = \frac{\partial \psi}{\partial \theta}.$$

Il s'ensuit que la fonction  $G + \psi$  que nous pourrions désigner par  $H$  ne dépendra pas explicitement de  $\theta$ . Nous aurons donc

$$G + \psi = H(v, u);$$

d'où (nous rappelant que  $\psi$  ne contient pas explicitement  $\varphi$ ) on déduit

$$\frac{\partial G}{\partial v_r} = \frac{\partial H}{\partial v_r} \quad (r = 1, 2, \dots, n),$$

comme on voulait le démontrer.

Lorsque la fonction  $u(\theta, S)$  est assignée, nous obtiendrons  $\psi$  par l'intégration de l'équation

$$u = u\left(\theta, \frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right).$$

La quantité  $H = G + \psi$  fut nommée par Beltrami énergie libre, tandis que Helmholtz nomma  $G$  énergie libre. La première peut se

dire inhérente au système par rapport aux évolutions satisfaisant à une relation  $u = \text{const.}$ ; à la seconde, qui peut se dire inhérente au système par rapport, aux évolutions isothermes, on attribue aussi la dénomination d'énergie utile ou d'énergie utilisable (Gouy) <sup>(1)</sup>. Vraiment ces dénominations ne sont pas bien adaptées. Par exemple, l'expression *énergie utile* pourrait faire penser à l'existence d'une énergie utile et d'une énergie inutile, tandis que l'utilité d'une énergie donnée dépend du but pour lequel elle a été considérée. Ainsi il aurait été, semble-t-il, plus opportun de définir H (et d'une manière analogue G par rapport aux évolutions isothermes) *énergie physique potentielle interne* du système par rapport aux évolutions du type Beltrami (type qui peut, éventuellement, ne pas être spécial). Nous en verrons mieux encore la raison dans la suite.

Avec l'aide des résultats précédents, nous concluons :

Outre les systèmes isothermo-isentropiques (systèmes qui admettent une énergie physique potentielle interne indépendamment de tout type d'évolution), n'importe quel autre système thermodynamique admet une énergie physique potentielle interne, pourvu qu'elle se considère telle en regard aux évolutions isothermes ou en regard aux évolutions satisfaisant à une relation du type  $u(\theta, S) = \text{const.}$ , type qui, lorsque parmi les variables  $\nu$  il en existe une seule, cesse manifestement d'être spécial <sup>(2)</sup>.

Au type  $u(\theta, S) = \text{const.}$ , on entend qu'appartiennent, comme type particulier, les relations  $S = \text{const.}$ , auxquelles satisfont les évolutions isentropiques, qui, dans l'hypothèse de la réversibilité, coïncident toujours avec les adiabatiques.

(1) Les raisonnements développés ici pour obtenir H (comme aussi pour ceux employés par Beltrami en dehors de la tractation qu'il adapte au cas isotherme) supposent préalablement que  $u$  contient au moins une  $\nu$ , motif pour lequel ces raisonnements excluent la considération des évolutions isothermes, pour lesquelles c'est G, comme on le sait, qui joue le rôle d'énergie utile (ou bien  $G + \psi(u)$  où  $u = u(\theta)$  et  $\psi(u) =$  fonction arbitraire de  $u$ ).

(2) Lorsque, pourtant, il n'existe qu'une seule  $\nu$ , nous saurons qu'une relation  $u(\theta, S) = k$ , où  $k$  est une donnée constante, représentera l'équation d'une seule évolution.

II. Les conclusions de Beltrami, regardant l'existence d'une énergie utile (énergie physique potentielle interne), subsistent en faisant abstraction de leur origine précédente, même si la notion d'énergie physique potentielle interne d'un système thermodynamique vient à être introduite par rapport aux évolutions non réversibles.

Dans la théorie des évolutions non réversibles effectives (dites aussi réelles), la notion en question peut s'introduire, comme nous le montrerons dans la suite, sans perdre de vue la façon de Beltrami. Façon qui, dans le cas présent, va être modifiée, car maintenant il ne s'agit plus d'évolutions constituées par une suite continue d'états d'équilibre.

Nous définirons, ici même, *énergie physique potentielle interne* du système, par rapport aux évolutions satisfaisant à une relation  $u(\theta, S) = \text{const.}$ , la quantité  $H(\nu, u)$ , c'est-à-dire  $G + \psi(\theta, u)$ , déjà considérée précédemment. Et, même ici, ce sera  $G$  qui, par rapport aux évolutions isothermes, sera dite énergie physique potentielle interne (ou bien  $G + \psi(u)$ , où  $u = u(\theta)$  et  $\psi(u) =$  fonction arbitraire de  $u$ ).

Cela étant, soient :  $K_0$  la force vive du système à l'instant  $t_0$  et  $K$  celle à l'instant  $t$ ,  $L$  le travail externe accompli sur le système pendant l'évolution parcourue et  $R$  le travail de viscosité correspondant à l'évolution même. Ainsi qu'il est connu, nous aurons (1)

$$(4) \quad L + R + K_0 - \bar{K} + G(\nu_0, \theta_0) - G(\bar{\nu}, \bar{\theta}) + \int_{t_0}^t \frac{\partial G(\nu, \theta')}{\partial \theta} \theta' d\tau = 0,$$

ayant désigné par  $G$  le potentiel thermodynamique et par  $\theta'$  la dérivée  $\frac{d\theta}{d\tau}$ .

Or, on se rappelle que

$$\frac{\partial G}{\partial \theta} = - \frac{\partial \psi(\theta, u)}{\partial \theta},$$

dans l'hypothèse, que  $u$  contient au moins une  $\nu$ . Donc, s'il s'agit d'une évolution satisfaisant à une relation du type  $u(\theta, S) = \lambda$  (où  $\lambda$

---

(1) DUHEM, *Traité d'Energétique*, vol. II, p: 30.

est une constante), l'intégrale, qui figure dans (4), deviendra

$$-\int_{\theta_0}^{\bar{\theta}} \frac{\partial \psi(\theta, \lambda)}{\partial \theta} d\theta = \psi(\theta_0, \lambda) - \psi(\bar{\theta}, \lambda);$$

de sorte que, alors,

$$-L + \bar{K} - K_0 - R = H(\theta_0, \lambda) - H(\bar{\theta}, \lambda).$$

S'il s'agit d'une évolution isotherme, ayant alors  $\theta' = 0$ , nous aurons, à cause de (4),

$$-L + \bar{K} - K_0 - R = G(v_0, \theta_0) - G(\bar{v}, \theta_0).$$

S'il s'agit d'un système isothermo-isentropique, ayant alors

$$G = \Phi(\theta) + W(v),$$

nous aurons, quel que soit le type de l'évolution,

$$\int_{\theta_0}^{\bar{\theta}} \frac{\partial G}{\partial \theta} \theta' d\tau = \Phi(\bar{\theta}) - \Phi(\theta_0);$$

et alors

$$-L + \bar{K} - K_0 - R = W(v_0) - W(\bar{v}).$$

Dans tous les cas susdits, comme on le voit, l'énergie physique potentielle se manifeste par un effet, dont la partie  $-L + \bar{K} - K_0$ , c'est-à-dire l'effet externe, s'appelle *effet mécanique utile*. Cet effet utile, pourtant, ne rappelle pas toujours à l'esprit la notion correspondante de l'industrie où, comme on le sait, existent certaines machines (par exemple : monte-charges), dans lesquelles le vrai effet mécanique utile est représenté seulement par  $-L$ , et certaines (par exemple les balistiques), dans lesquelles le vrai effet mécanique utile est représenté simplement par  $\bar{K} - K_0$ .

Ceci dit, voici la conclusion : que, outre les systèmes isothermo-isentropiques (systèmes qui admettent une énergie physique potentielle interne indépendamment de tout type d'évolution) tout autre système thermodynamique admet une énergie physique potentielle interne, pourvu qu'elle se considère telle par rapport aux évolutions isothermes ou par rapport aux évolutions satisfaisant à une relation du type  $u(\theta, S) = \text{const.}$ , type qui, lorsque les va-

riables  $\nu$  se réduisent à une seule, cesse manifestement d'être spécial (1). Au type  $u(\theta, S) = \text{const.}$ , on entend qu'appartiennent, comme type particulier, les relations  $S = \text{const.}$ , auxquelles satisfont les évolutions isentropiques.

Lorsque le système n'est pas isothermo-isentropique, observons que, en dehors des évolutions isothermes, les seules évolutions, pour lesquelles l'intégrale

$$\int_{\theta_0}^{\theta'} \frac{dG}{d\theta} \theta' d\tau$$

n'est pas une fonction de ligne, sont les évolutions satisfaisant à une relation du type  $u(\theta, S, \lambda) = 0$ , c'est-à-dire du type  $u(\theta, S) = \lambda$ , où  $\lambda$  désigne une constante donnée. En effet, si le système n'est pas isothermo-isentropique, nous n'aurons que seulement pour les évolutions du type en question  $S = f(\theta, \lambda)$ , et alors, désignant cette  $f(\theta, \lambda)$  par  $\frac{\partial \psi(\theta, \lambda)}{\partial \theta}$ , nous pourrions écrire

$$\int_{\theta_0}^{\theta'} \frac{dG}{d\theta} \theta' d\tau = - \int_{\theta_0}^{\theta'} \frac{\partial \psi(\theta, \lambda)}{\partial \theta} d\theta = \psi(\theta_0, \lambda) - \psi(\theta', \lambda).$$

Observons, enfin, que de  $H = G + \psi$  et de  $G = U - \lambda S$ , résulte

$$U = H + \theta S - \psi.$$

Nous appellerons la quantité  $\theta S - \psi$  *énergie thermique* du système par rapport aux mêmes évolutions en correspondance auxquelles la  $H$  fut définie *énergie physique potentielle interne* (2).

Maxwell, à ce qu'il semble, aurait, le premier, montré (*Theory of Heat*; Londres, 1871) que l'effet utile relatif à une évolution isotherme ne peut jamais dépasser la diminution d'une certaine quantité (seulement fonction de l'état du système), quantité qu'il

(1) Lorsque, pourtant, il n'existe dans  $f$  qu'une seule  $\nu$ , nous saurons qu'une relation  $u(\theta, S) = k$ , où  $k$  est une donnée constante, représentera l'équation d'une seule évolution.

(2) Rappelons-nous que, pour ces évolutions, la somme de la quantité élémentaire de chaleur (en unités mécaniques) cédée par le système et du travail élémentaire de viscosité est égale à  $-d(\theta S - \psi)$ .

appelait incorrectement entropie. Dans la quatrième édition de la susdite *Theory of Heat*, il adopta la dénomination d'énergie utilisable (*Available Energie*), employée également par Gibbs (1). Analoguement, Helmholtz appela énergie libre la même quantité  $U - \theta S$ , et donna le nom d'énergie liée à la quantité  $\theta S$ . Comme on le voit, ces auteurs se limitèrent, pour les notions qui ont fait l'objet de ce travail, seulement à la considération des évolutions isothermes. C'est à Beltrami que l'on doit la plus vaste recherche concernant les notions mêmes (quoique limitées par lui à la réversibilité) dont nous avons déjà parlé.

---

(1) J.-W. GIBBS, *On a Representation by Surfaces of the Thermodynamic Properties of Substances* (*Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, vol. II, 1873).

