

# Thermodynamique

Badis Ydri \*

Institute of Physics, BM Annaba University,  
BP 12, 23000, Annaba, Algeria.

April 25, 2017

# Contents

<b>1</b>	<b>Thermodynamique</b>	<b>3</b>
1.1	Introduction . . . . .	3
1.2	Définitions . . . . .	3
1.3	Transformations thermodynamiques . . . . .	6
1.4	Principe zero de thermodynamique . . . . .	7
1.5	Energie interne et premier principe de thermodynamique . . . . .	7
1.6	Deuxieme principe de thermodynamique . . . . .	10
1.7	Cycle de Carnot . . . . .	10
1.8	Théorème de Clausius, Entropie et deuxieme principe de thermodynamique . . . . .	13
1.9	Troixieme principe de thermodynamique . . . . .	17
1.10	Fonctions thermodynamiques . . . . .	17
1.11	Exrecices . . . . .	20
1.12	Solutions . . . . .	25

# Chapter 1

## Thermodynamique

### 1.1 Introduction

La thermodynamique est une science qui s'intéresse à la description de la matière d'une manière phénoménologique. En particulier, la thermodynamique s'intéresse à l'étude des systèmes physiques macroscopiques en équilibre thermique, et à l'étude des transferts d'énergie qui se produisent entre eux, et aussi pour décrire les transformations entre les deux formes d'énergies macroscopiques: travail mécanique et quantité de chaleur.

### 1.2 Définitions

**Systèmes thermodynamiques :** Un système thermodynamique est une partie de l'univers délimité par une surface fermée qui peuvent être fictive.

Le système est isolé s'il n'a pas d'interactions avec le milieu extérieur autrement le système est ouvert.

Un système macroscopique est un système physique avec des dimensions très grandes devant les dimensions de ses constituants moléculaires, atomiques ou nucléaires. Le nombre de ses constituants est généralement énorme de l'ordre de nombre d'Avogadro

$$\mathcal{N} = 6.021 \times 10^{23}. \quad (1.1)$$

Le thermodynamique, contrairement à la mécanique statistique, ne s'intéresse pas aux constituants microscopique du système thermodynamique, et il s'occupe seulement à la description de l'état du système en utilisant des variables macroscopiques comme le volume  $V$ , la pression  $P$  et la température  $T$  et le nombre des particules  $N$ .

**Systèmes homogènes :** Un système thermodynamique homogène est un système dont la concentration de ses constituants est constante d'un point à l'autre dans le système. Donc un

système homogène est un système formé d'une seule phase. Dans le cas contraire le système est appelé hétérogène.

**Grandeurs intensives et extensives :** Nous considérons deux systèmes thermodynamiques identiques 1 et 2. Nous supposons que chaque système est homogène contenu dans un volume  $V$  et constitué de  $r$  composantes avec nombres de moles  $n_1, n_2, \dots, n_r$ . Nous considérons maintenant le système total 1 + 2 qui est naturellement lui aussi un système homogène contenu dans un volume  $2V$  et constitué des mêmes  $r$  composantes avec des nombres de moles égaux à  $2n_1, 2n_2, \dots, 2n_r$ .

Soit  $X$  une grandeur physique qui prend la valeur  $X_0$  dans les deux systèmes 1 et 2 séparément. Si la grandeur  $X$  prend la même valeur  $X_0$  dans le système total 1 + 2 alors on dit que  $X$  est une grandeur intensive. Exemple: la pression et la température sont des grandeurs intensives.

Dans le cas où la grandeur  $X$  prend dans le système total 1 + 2 la valeur  $2X_0$  on dit que  $X$  est une grandeur extensive. Exemple: le volume et le nombre de particules sont des grandeurs extensives.

Donc les grandeurs extensives sont les grandeurs qui sont proportionnelles à la quantité de la matière dans le système alors que les grandeurs intensives sont des grandeurs qui ne dépendent pas de la quantité de matière dans le système.

**Etats macroscopiques:** L'état thermodynamique d'un système macroscopique est complètement spécifié en donnant les valeurs des variables thermodynamiques macroscopiques:  $V, P, T$  et  $N$ . Donc l'état macroscopique ou macroétat est une configuration du système associée à des valeurs particulières des variables macroscopiques.

**Equilibre thermodynamique :** Un système physique macroscopique est en état d'équilibre thermodynamique si les variables thermodynamiques macroscopiques décrivant ce système ne changent pas dans le temps. Dans le cas contraire le système n'est pas en équilibre. N'importe quel système qui n'est pas en équilibre va évoluer dans le temps vers l'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est appelé temps de relaxation.

**Equation d'état :** L'équation d'état d'un système thermodynamique est une relation entre les variables thermodynamiques à l'état d'équilibre. Par exemple, si les variables thermodynamiques du système sont  $V, P, T$ , l'équation d'état sera une relation de la forme suivante

$$f(P, V, T) = 0. \quad (1.2)$$

Donc il y a seulement deux variables, parmi les trois, qui sont linéairement indépendantes. Si nous représentons l'état du système par un point dans l'espace tri-dimensionnel  $PVT$  alors l'équation d'état va définir une surface dans cet espace donnée précisément par  $f = 0$ . Chaque point sur cette surface est un état d'équilibre possible du système.

La projection de cette surface sur le plan  $PV$  donne ce qu'on appelle le diagramme  $PV$ . Encore une fois chaque point sur ce diagramme représente un état d'équilibre.

**Gaz parfait:** Nous prenons l'exemple du gaz parfait. De point de vue expérimental tous les gaz réels se comportent de la même manière quand ils sont dilués. Cet comportement universel peut être décrit par un gaz parfait. Le gaz parfait est un gaz dont les interactions entre ses constituants sont très faibles. Comme un exemple le Helium à basse pression est un gaz parfait.

L'état d'un gaz parfait est déterminé par 4 variables  $V$ ,  $P$ ,  $T$  et  $N$  obéissant l'équation d'état de Boyle .

$$PV = nRT, \quad PV = NkT, \quad n = \frac{N}{\mathcal{N}}, \quad k = \mathcal{N}R. \quad (1.3)$$

$n$  est le nombre de moles,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $R$  est la constante des gaz parfaits données par

$$k = 1.38 \times 10^{-23} J/K, \quad R = 8.315 J/K \text{ mole}. \quad (1.4)$$

Cette équation d'état de gaz parfait est utilisée pour définir un thermomètre et donc donner une définition universelle de la température.

**Travail et chaleur:** Les systèmes physiques macroscopiques échangent énergie avec le milieu extérieur en deux formes différentes: travail mécanique et quantité de chaleur.

- Le travail mécanique  $W$  est un transfert macroscopique d'énergie sous forme mécanique. Alternativement, si le transfert d'énergie se traduit par un changement des variables thermodynamiques à l'exception de la température alors on dit qu'il y a un échange de travail  $W$ .

Si les variables thermodynamiques sont  $P$ ,  $V$  et  $T$  alors le travail  $dW$  pendant une transformation thermodynamique infinitésimale dont lequel le volume change avec  $dV$  est donné par

$$dW = PdV. \quad (1.5)$$

- La quantité de chaleur  $Q$  est un échange microscopique d'énergie. Si le transfert d'énergie se traduit par un changement de la température seulement à l'exception des autres variables macroscopiques alors on dit qu'il y a un échange de quantité de chaleur.

La quantité de chaleur absorbé par un système homogène pour que sa température augmente avec  $dT$  sans effectué aucun travail mécanique est donnée par

$$dQ = CdT, \quad (1.6)$$

où  $C$  est la chaleur spécifique.

Nous mesurons le travail et la chaleur en joule. La chaleur est aussi mesurée en calorie qui est égale à la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un 1 g de l'eau sous la pression de l'atmosphère de 14.5 degree à 15.5 degree, i.e.

$$1ca = 4.18J. \quad (1.7)$$

**Reservoir de chaleur :** C'est un système thermodynamique idéal dont la température ne change pas sous l'effet d'échange de n'importe quelle quantité de chaleur.

### 1.3 Transformations thermodynamiques

**Transformations thermodynamiques:** Une transformation thermodynamique est une opération dans laquelle l'état macroscopique du système change. Cette transformation est quasi-statique, réversible ou irréversible. Dans la transformation quasi-statique le système reste toujours en état approximatif d'équilibre thermodynamique. La transformation réversible est une transformation quasi-statique où l'état initial peut être retrouvé par une simple inversion de la transformation. La transformation thermodynamique est dite irréversible si elle n'est pas réversible.

**Variables externes:** Les variables thermodynamiques autres que la température sont dites variables externes. Alors, la variation des variables thermodynamiques externes peut produire du travail mécanique.

Soit  $S$  un système thermodynamique dans un état initial quelconque. Une transformation thermodynamique sur le système est effectuée en faisant varier l'un des variables externes. Si le système reste toujours dans l'état d'équilibre la transformation est dite quasi-statique. Si de plus la transformation peut être inversée la transformation est dite réversible autrement elle est dite irréversible.

Dans le cas des transformations quasi-statiques et réversible les variables externes doivent changer lentement par rapport au temps de relaxation du système.

**Transformations adiabatiques:** Un système qui n'interagit pas avec le monde extérieur est un système isolé. Mais un système est isolé thermiquement uniquement s'il n'y a pas des transferts de chaleur avec le monde extérieur. Ceci peut être réalisé en isolant le système par des parois adiabatiques qui ne permettent pas les échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Dans ce cas, les transformations thermodynamiques sur le système sont dites transformations adiabatiques.

Le cas contraire est le cas de la paroi diatherme qui constitue un conducteur parfait de la chaleur.

**Transformations isothermiques:** Les transformations isothermiques sont des transformations thermodynamiques qui se produisent à une température constante.

**Travail dans les transformations quasi-statiques:** Nous considérons un gaz enfermé dans un cylindre adiabatique dont l'une des base est un piston mobile se déplaçant sans frottement. La variable externe ici c'est le volume de gaz. Nous supposons que:

- La vitesse de piston est très faible.
- Le temps nécessaire pour se déplacer de la position  $x$  à la position  $x + dx$  est très grand par rapport au temps nécessaire pour que le système effectue un échange thermique avec le milieu extérieur afin d'atteindre l'état d'équilibre. Si nous supposons par exemple que le temps de relaxation du système est  $1/1000$  sec alors il est suffisant pour le piston de se déplacer de  $x$  à  $x + dx$  en un temps  $1/10$  sec pour que la transformation peut être considéré comme une transformation quasi-statique parce que à chaque instant dans ce cas le système est en état d'équilibre.

A l'instant  $t = 0$  le piston est à la position  $x$ . Parce que le système est en équilibre thermodynamique la pression est constante. La force totale appliquée sur le piston est  $PA$  où  $A$  est la surface de piston. Pour que le piston se déplace une distance  $dx$  la pression à l'intérieur de cylindre doit être supérieure à la pression extérieur. Le travail fourni par le gaz est donc

$$dW = -PdV. \quad (1.8)$$

## 1.4 Principe zero de thermodynamique

Si 1 et 2 sont deux systèmes thermodynamiques macroscopiques en équilibre séparément avec un autre système thermodynamique macroscopique 3 alors 1 et 2 sont en équilibre l'un avec l'autre. En d'autres termes, les deux systèmes ont la même température.

## 1.5 Energie interne et premier principe de thermodynamique

**Energie interne:** C'est bien connu que l'énergie totale d'un système thermodynamique isolé, qui est égale à la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, est une constant de mouvement et donc elle est conservée dans le temps. Ceci est le principe de conservation de l'énergie qui est une loi universelle dont la forme dans la thermodynamique est donnée par le premier principe.

Dans la thermodynamique l'énergie totale d'un système thermodynamique est appelée l'énergie interne et notée par  $U$ .

Donc pour un système thermodynamique isolé la variation de l'énergie interne doit être nulle, viz

$$dU = 0. \quad (1.9)$$

Si le système n'est pas isolé, c'est à dire il s'interagit avec le milieu extérieur, alors l'énergie totale va changer avec une quantité  $dU$ . Pendant cette transformation thermodynamique le système va échanger avec le milieu extérieur un travail  $dW$  et une quantité de chaleur  $dQ$  où

$$dU = dQ + dW. \quad (1.10)$$

Si  $dW$  et  $dQ$  sont positives alors le milieu extérieur a fourni le travail et le système a absorbé la chaleur. Dans le cas où  $dW$  et  $dQ$  sont négatives alors c'est le système qui a fourni le travail et le milieu extérieur a absorbé la chaleur.

**Premier principe de thermodynamique:** Le premier principe de la thermodynamique maintient que la variation de l'énergie interne est la même pour toutes les transformations thermodynamiques reliant les mêmes état initial  $i$  et état final  $f$ . En d'autres termes,  $dU$  ne dépend pas de chemin suivi entre les états initial et final, et donc l'énergie interne  $U$  doit être une fonction d'état. C'est à dire il exist une fonction  $U$  dont le différentielle  $dU$  est un différentielle exact, viz

$$\int_C dU = U_f - U_i. \quad (1.11)$$

Il est tout à fait clair que le travail  $W$  et la quantité de chaleur  $Q$  ne sont pas des fonctions d'états, c'est à dire  $dW$  et  $dQ$  dépendent de chemin suivi. Mais il y a des cas particuliers où le travail et la quantité de chaleur sont des fonctions d'états qui ne dépendent pas de chemin suivi et donc dépendent seulement des états initial et final. Un exemple est fourni par les transformations adiabatiques où

$$dQ = 0, \quad dU = dW. \quad (1.12)$$

Si nous considérons que les variables thermodynamiques du système sont données par  $P$ ,  $V$  et  $T$  avec une équation d'état  $f(P, V, T) = 0$  alors deux variables seulement entre eux sont des variables linéairement indépendentes. Nous prenons par exemple  $P$  et  $V$  comme nos variables indépendentes. L'énergie interne du système est alors une fonction d'état dans les deux variables  $P$  et  $V$ :

$$U = U(P, V). \quad (1.13)$$

Nous calculons

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP. \quad (1.14)$$

Puisque  $dU$  est une différentielle exact nous avons directement

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \right]_V = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \right]_P. \quad (1.15)$$

Dans la thermodynamique l'énergie interne est une grandeur extensive. Ainsi, l'énergie du système total 1 + 2, constitué des deux systèmes 1 et 2 avec énergies  $U_1$  et  $U_2$  respectivement, est donnée par

$$U_{1+2} = U_1 + U_2. \quad (1.16)$$

Ceci vraiment est réellement une approximation valable pour les systèmes macroscopiques avec des interactions faibles où on peut négliger l'énergie  $U_{12}$  de l'interaction. L'énergie totale en réalité doit être donnée par l'équation

$$U_{1+2} = U_1 + U_2 + U_{12}. \quad (1.17)$$

L'énergie interne est une grandeur extensive seulement à la limite thermodynamique définie par

$$N \longrightarrow \infty, \quad V \longrightarrow \infty : \quad \frac{N}{V} = \text{constant}. \quad (1.18)$$

Dans cette limite les effets de surface seront négligeables devant les effets de volume et donc l'énergie devient directement proportionnelle aux dimensions du système  $N$  et  $V$ .

## 1.6 Deuxieme principe de thermodynamique

Il y a des transformations thermodynamiques qui respectent le premier principe de thermodynamique mais ils ne se produisent pas spontanément dans la nature. Comme un exemple très important nous pouvons considérons un métal chaud plongé dans l'eau froide. La chaleur se transmette normalement de métal chaud à l'eau froide. Mais selon le premier principe de thermodynamique le contraire peut aussi se produire, c'est à dire la transformation où le métal se réchauffe de plus et l'eau se refroidire de plus. Cependant, cette direction de transmission de la chaleur n'est pas observé dans la nature. Le deuxième principe de thermodynamique s'occupe à cette question des directions possibles de la transmission de la chaleur dans la nature.

**Enoncé de Clausius:** Il n'existe pas une transformation thermodynamique où le seul résultat est de transmettre une quantité de chaleur d'un corps froid à un corps chaud. On peut transmettre une quantité de chaleur d'un corps froid à un corps chaud si nous fournissons un travail mécanique.

**Enoncé de Kelvin-Planck:** Il n'existe pas une transformation thermodynamique où le seul résultat est de convertir une quantité de chaleur entièrement en travail mécanique où la chaleur est obtenue d'un seul reservoir de chaleur à température fixée.

Comme un exemple nous prenons un gaz parfait soumis à une transformation thermodynamique isotherme à la température  $T$  dans laquelle le gaz se détend d'une façon réversible. Pour un gaz parfait l'énergie interne ne dépend que de la température et donc  $dU = 0$  puisque  $T$  est constante dans ce cas. Ainsi, nous avons  $-dQ = dW$ . Le gaz se détend et donc il se refroidit et alors il doit absorbé une quantité de chaleur pour maintenir une température constante, c'est à dire  $dQ > 0$ . Nous déduisons finalement que  $dW < 0$ , c'est à dire le gaz fournit du travail. Dans ce cas la quantité de chaleur a été convertie entièrement en travail mais le gaz à l'état final occupe un volume plus grand.

## 1.7 Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est une suite de transformations quasistatiques réversibles utilisant deux réservoirs de chaleur aux températures  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_2 < T_1$ .

Nous considérons l'exemple concret d'un gaz dans un cylindre dont la base est un piston mobile sans frottement. Le chemin suivi par le gaz par le gaz dans le plan  $PV$  est comme suite:

- L'état initial de gaz (point  $A$ ) est un volume  $V_1$ , température  $T_1$  et pression  $P_1$ . Le système est mis en contact avec un thermostat à la température  $T_1$  qui va nous permet de conserver la température de gaz constante.

En variant de manière quasistatique la pression exercée sur le piston mobile, le gaz se détend d'une façon réversible isotherme jusqu'à la pression  $P_2$  et le volume final  $V_2 > V_1$

(point  $B$ ). Le gaz va alors se refroidir et donc pour maintenir une température constante il doit absorber une quantité de chaleur  $Q_1 > 0$  de la source chaude.

- Nous isolons le gaz avec une paroi adiabatique. Nous effectuons une détente adiabatique réversible jusqu'à la température  $T_2 < T_1$  qui est la température de la source froide (point  $C$ ). Le volume et la pression au point  $C$  sont  $V_3$  et  $P_3$ .
- Le système est mis en contact avec un thermostat à la température  $T_2$  qui va nous permet encore une fois de conserver la température de gaz constante.

En variant de manière quasistatique la pression exercée sur le piston mobile, le gaz se comprime d'une façon réversible isotherme jusqu'à la pression  $P_4 > P_3$  et le volume final  $V_4 < V_3$  (point  $D$ ). Le gaz va alors se réchauffe et donc pour maintenir une température constante il doit fournir une quantité de chaleur  $Q_2 < 0$  à la source froide.

- Nous allons fermer le cycle avec une compression adiabatique réversible reliant les points  $D$  et  $A$ . La température change de  $T_2$  à  $T_1$ .

Dans le cycle de Carnot nous avons selon le premier principe de thermodynamique

$$\Delta U = 0. \quad (1.19)$$

La quantité de chaleur échangée dans le cycle de Carnot est

$$Q = Q_1 + Q_2. \quad (1.20)$$

Le travail échangé entre le gaz et le milieu extérieur pendant le segment  $ABC$  est

$$W_1 = - \int_{ABC} P dV < 0. \quad (1.21)$$

Dans ce segment le volume augmente, donc  $dV > 0$ .  $W_1$  est la superficie sous la courbe  $ABC$ . Puisque  $W_1 < 0$  c'est le système qui fournit le travail.

Le travail échangé entre le gaz et le milieu extérieur pendant le segment  $CDA$  est

$$W_2 = - \int_{CDA} P dV > 0. \quad (1.22)$$

Dans ce segment le volume se diminue, donc  $dV < 0$ .  $W_2$  est la superficie sous la courbe  $CDA$ . Puisque  $W_2 > 0$ , c'est le milieu extérieur qui fournit le travail.

Nous considérons les deux cas suivants:

- La première possibilité:

$$|W_1| > |W_2|. \quad (1.23)$$

Le travail total est négative, c'est à dire

$$W = W_1 + W_2 < 0. \quad (1.24)$$

Donc c'est le système qui fournit le travail. Le système se comporte alors comme un moteur thermique parce que une quantité de chaleur est convertie en travail mécanique.

En utilisant le premier principe de thermodynamique (avec  $Q'_2 = -Q_2 > 0$ ,  $W'_1 = -W_1 > 0$ )

$$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow -W = Q > 0. \quad (1.25)$$

Ceci est équivalent à

$$W'_1 - W_2 = Q_1 - Q'_2. \quad (1.26)$$

Nous pouvons montrer d'une façon générale que si  $-W > 0$  alors  $Q'_2 > 0$  et  $Q_1 > 0$ .

- La deuxième possibilité: Le travail total  $W$  est positive. C'est le milieu extérieur qui fournit le travail.

Aussi, Nous pouvons montrer d'une façon générale que si  $-W < 0$  et  $Q'_2 < 0$  alors  $Q_1 < 0$ . La quantité de chaleur est absorbée maintenant à partir de la source froide et puis elle est fournie à la source chaude. Ceci est possible parce que le gaz fournit de travail au milieu extérieur. Donc, le cycle de Carnot agit dans le sens inverse et le système se comporte comme un réfrigérateur parce que le travail est utilisé pour créer un gradient de température.

Le rendement de cycle de Carnot est donné par le rapport entre le travail fourni par le gaz et la quantité de chaleur fournie par la source chaude:

$$\eta = \frac{W'_1 - W_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}. \quad (1.27)$$

Quelques résultats importants sans démonstration

- Théorème de Carnot: Il n'existe pas un moteur thermique agissant entre deux températures  $T_1$  et  $T_2$  plus efficace que le moteur de Carnot thermique.

- Corollaire de Carnot: Tous les cycles de Carnot agissant entre deux températures  $T_1$  et  $T_2$  ont le même rendement.
- Si le cycle contient des transformations irréversible le rendement sera moins.

Le cycle de Carnot permet la définition de l'échelle absolue de la température via la relation:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.28)$$

## 1.8 Théorème de Clausius, Entropie et deuxième principe de thermodynamique

Nous commençons par réécrire la relation (28) sous la forme suivante

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (1.29)$$

Cette relation se généralise pour tout les cycles quasistatiques comme suivant

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1.30)$$

L'intégrale est prise sur le cycle et  $dQ$  est la quantité de chaleur échangée d'une façon quasistatique au point de cycle où la température est égale à  $T$ . Ce résultat est une partie de théorème de Clausius.

**Théorème de Clausius:** Dans n'importe quelles transformations thermodynamiques cycliques  $\mathcal{O}$  nous avons l'inégalité suivante:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (1.31)$$

Si la transformation thermodynamique est réversible alors

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1.32)$$

La démonstration est comme suit. Nous divisons la transformation  $\mathcal{O}$  en  $n \rightarrow \infty$  transformations infinitésimales dans la température est presque constante dans chaque étape. Donc le système dans l'étape  $i$  est en contact avec un réservoir de chaleur ayant une température  $T_i$ . En d'autres termes le système absorbe une quantité de chaleur  $Q_i$  dans l'étape  $i$  pour maintenir une température constante égale à  $T_i$ .

Nous construisons  $n$  cycles de Carnot  $\{C_1, C_2, \dots, C_n\}$  d'une telle façon que chaque cycle  $C_i$

:

1. fonctionne entre deux températures  $T_i$  et  $T_o \geq T_i$  pour chaque  $i$ .
2. absorbe une quantité de chaleur  $Q_i^o$  de  $T_o$ .
3. fournit une quantité de chaleur  $Q_i$  à  $T_i$ .

Nous considérons la transformation thermodynamique  $\mathcal{O} + \{C_1, C_2, \dots, C_n\}$  où l'étape  $i$  est partagée entre  $\mathcal{O}$  et  $C_i$  mais dans des directions opposées. Donc la quantité de chaleur totale échangée dans cette transformation est

$$Q_o = \sum_{i=1}^n Q_i^o. \quad (1.33)$$

Mais l'échelle absolue de la température nous donne

$$\frac{Q_i^o}{Q_i} = \frac{T_o}{T_i}. \quad (1.34)$$

Ainsi, la quantité de chaleur totale échangée est

$$Q_o = T_o \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}. \quad (1.35)$$

$Q_o$  est la quantité de chaleur absorbée de réservoir  $T_o$  qui a été transformée en travail mécanique, sans autres effets, par le premier principe de thermodynamique ( $\Delta U = W_o + Q_o = 0$ ).

Mais selon le deuxième principe de thermodynamique cela est impossible parce que selon l'énoncé de Kelvin-Planck: Il n'existe pas une transformation thermodynamique où le seul résultat est de convertir une quantité de chaleur entièrement en travail mécanique où la chaleur est obtenue d'un seul réservoir de chaleur à température fixée.

Ainsi, le travail est fourni par le milieu extérieur, c'est à dire  $W_o > 0$  et par conséquent  $Q_o \geq 0$  qui est équivalent à

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (1.36)$$

Ceci est le résultat désirée.

Si la transformation est réversible nous répétons les mêmes étapes pour la transformation en reverse  $-\mathcal{O}$  où nous remplaçons  $Q_i$  avec  $-Q_i$  pour obtenir

$$-\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (1.37)$$

A partir des deux résultats ci-dessus nous obtenons pour les transformations réversibles

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (1.38)$$

Ceci est le théorème de Clausius.

**Corollaire de Clausius et définition de l'entropie:** L'intégrale

$$\oint \frac{dQ}{T}, \quad (1.39)$$

ne dépend pas de chemin suivi et dépend uniquement des états initial et final. La démonstration est très facile en utilisant le théorème de Clausius. Nous considérons deux états  $A$  et  $B$  et soit  $I$  et  $II$  deux chemins différents. Soit  $II'$  le chemin inverse de chemin  $II$ . En utilisant le théorème de Clausius nous avons

$$\int_I \frac{dQ}{T} + \int_{II'} \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1.40)$$

En déduire directement que

$$\int_I \frac{dQ}{T} = \int_{II} \frac{dQ}{T}. \quad (1.41)$$

Nous pouvons ainsi définir une nouvelle fonction d'état  $S$  qui est l'entropie par le différentielle exacte

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (1.42)$$

Cette relation définit l'entropie pour une transformation réversible infinitésimale.

L'entropie d'un état thermodynamique  $A$  est l'entropie d'une transformation réversible reliant un état initial  $O$  à l'état  $A$ , et donc il n'est définie que jusqu'à une constante additive:

$$S(A) = \int_O^A \frac{dQ}{T}. \quad (1.43)$$

De l'autre côté, la variation de l'entropie entre deux états  $A$  et  $B$  est définie exactement par la relation

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{dQ}{T}. \quad (1.44)$$

L'entropie est une grandeur extensive dans la limite thermodynamique comme l'énergie interne et il est une mesure de désordre dans le système thermodynamique.

**Deuxième principe (encore une fois):** L'entropie d'un système isolé ne peut que croître:

$$\Delta S \geq 0. \quad (1.45)$$

Pour les systèmes thermodynamiques réversibles nous avons  $\Delta S = 0$  mais pour les systèmes irréversibles nous avons  $\Delta S > 0$ .

La démonstration est comme suite. Nous considérons deux états thermodynamiques  $A$  et  $B$  et soit  $R$  un chemin réversible et  $I$  un chemin irréversible reliant les deux états  $A$  et  $B$ . Pour le chemin  $R$  nous avons à partir de la définition:

$$S(B) - S(A) = \int_R \frac{dQ}{T}. \quad (1.46)$$

Nous considérons la transformation cyclique formée de  $I$  et l'inverse de  $R$ . En utilisant le théorème de Clausius nous avons

$$\int_I \frac{dQ}{T} - \int_R \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (1.47)$$

C'est à dire

$$S(B) - S(A) \geq \int_I \frac{dQ}{T}. \quad (1.48)$$

En général nous avons

$$S(B) - S(A) \geq \int \frac{dQ}{T}. \quad (1.49)$$

Si nous considérons maintenant un système isolé alors  $dQ = 0$  et nous obtenons directement

$$S(B) - S(A) \geq 0. \quad (1.50)$$

Alors, l'entropie d'un système isolé thermiquement augmente toujours. L'entropie des systèmes non isolés peut croître comme décroître en effectuant un échange d'énergie avec le milieu extérieur.

**Les transformations réversibles et irréversible (encore une fois):** L'état macroscopique  $X$  d'un système isolé thermiquement et en équilibre thermodynamique est déterminé par la spécification de l'énergie interne  $E$ , le volume  $V$  et le nombre de particules  $N_i$ . Nous écrivons  $X = (E, V, N)$ . L'entropie  $S$  est une fonction de  $X$ . L'espace des états est quatre dimensionnel avec coordonnées  $E, V, N$  et  $S$ . Chaque point dans cet espace représente un état d'équilibre possible. Un chemin dans cet espace est alors une transformation thermodynamique. Si la transformation thermodynamique s'effectue avec une valeur constante de l'entropie alors la transformation est réversible représenter par une droite horizontale dans l'espace des états. Dans le cas où l'entropie augmente la transformation est irréversible. Chaque transformation réversible est quasistatique mais l'inverse n'est pas vrai.

## 1.9 Troisième principe de thermodynamique

La définition de l'entropie pour un système thermodynamique dans un état  $A$  dépend de l'existence des transformations réversibles reliant  $A$  avec un état de référence  $O$ .

Si l'équation d'état correspond à une surface d'état constituée d'une seule feuille, alors tous les états sont reliés avec des transformations réversibles car ils sont tous localisés sur la feuille, et par conséquent le chemin réversible entre  $A$  et  $O$  existe toujours.

Dans le cas où la surface d'état est constituée de deux feuilles ou plus il y aura des états  $A$  qui ne sont pas reliés à travers des chemins réversibles à la référence  $O$ . Dans ce cas l'entropie ne peut pas être définie. En d'autres termes, le deuxième principe n'est pas suffisant en général pour définir la différence de l'entropie entre deux états  $A$  et  $B$ .

Le troisième principe de thermodynamique (Nernst en 1905) résout ce problème par la définition de l'entropie dans tous les cas comme suit : L'entropie d'un système thermodynamique en état d'équilibre est égale à zéro à zéro température, c'est-à-dire

$$S(0) = 0. \quad (1.51)$$

## 1.10 Fonctions thermodynamiques

La première fonction thermodynamique est définie par

$$dU = dW + dQ = -PdV + TdS. \quad (1.52)$$

$U$  est une grandeur extensive et donc elle est une fonction dans les variables  $S$ ,  $V$  et  $N$ , c'est-à-dire

$$U = U(S, V, N). \quad (1.53)$$

Puisque  $U$  est une fonction d'état, et si nous considérons  $S$  et  $V$  comme des variables indépendantes, nous avons

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV. \quad (1.54)$$

En comparant nous obtenons

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}. \quad (1.55)$$

Si nous introduisons aussi le nombre de particules on obtient à la place

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} dN. \quad (1.56)$$

Nous définissons le potentiel chimique comme le variable conjugué associé à  $N$ , c'est-à-dire

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S}. \quad (1.57)$$

Donc la variation de l'énergie interne est donnée en général par

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN. \quad (1.58)$$

L'énergie est une fonction homogène d'ordre 1 et donc pour n'importe quel nombre réel  $\lambda$  nous avons

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N). \quad (1.59)$$

En dérivant par rapport à  $\lambda$ , et puis nous fixons  $\lambda = 1$ , nous obtenons la formule d'Euler de l'énergie interne suivante

$$U(S, V, N) = -PV + TS + \mu N. \quad (1.60)$$

Nous obtenons les autres fonctions thermodynamiques à travers les transformations de Legendre de l'énergie interne.

L'énergie libre de Helmholtz est définie par la transformation de Legendre de  $U$  par rapport aux variables  $T \leftrightarrow S$  donnée par

$$F = F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS = -PV + \mu N. \quad (1.61)$$

$$dF = dU - dT.S - T.dS = -PdV + \mu dN - SdT. \quad (1.62)$$

Le potentiel thermodynamique (énergie libre) de Gibbs est définie par la transformation de Legendre de  $F$  par rapport aux variables  $P \leftrightarrow V$  donnée par

$$G = G(T, P, N) = F(T, V, N) + PV = \mu N. \quad (1.63)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (1.64)$$

L'enthalpie est définie par la transformation de Legendre de  $U$  par rapport aux variables  $P \leftrightarrow V$  donnée par

$$H = H(S, P, N) = U(S, V, N) + PV = TS + \mu N. \quad (1.65)$$

$$dH = dU + dP.V + P.dV = TdS + VdP + \mu dN. \quad (1.66)$$

Nous concluons ce chapitre avec les théorème suivantes

**Théorème 1:** L'énergie libre de Helmholtz pour un système isolé mécaniquement sous une température constante n'augmente jamais. L'état d'équilibre est l'état dans lequel l'énergie libre est minimale.

La démonstration est comme suivant. Nous considérons une transformation isotherme entre deux états  $A$  et  $B$ . En utilisant le deuxième principe nous avons

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A). \quad (1.67)$$

$T$  est constante puisque la transformation est isotherme et donc

$$\frac{\Delta Q}{T} \leq \Delta S. \quad (1.68)$$

$\Delta Q$  est la quantité de chaleur absorbée durant la transformation. De l'autre côté, en utilisant le premier principe nous avons

$$-\Delta W = -\Delta U + \Delta Q \leq -\Delta U + T\Delta S = -\Delta F. \quad (1.69)$$

$\Delta W$  est le travail fourni par le système et  $F$  est l'énergie libre. Donc nous avons

$$\Delta F \leq \Delta W. \quad (1.70)$$

Pour les transformations isolées mécaniquement on a  $\Delta W = 0$  et donc

$$\Delta F \leq 0. \quad (1.71)$$

Donc l'énergie libre de Helmholtz n'augmente jamais dans cet état et dans l'état d'équilibre (pour les transformations réversibles) on aura exactement  $\Delta F = 0$ .

**Théorème 2:** Le potentiel thermodynamique de Gibbs pour un système maintenu sous une température et une pression constantes n'augmente jamais. L'état d'équilibre est l'état dans lequel le potentiel thermodynamique est minimal.

Le démonstration est très facile. Pour une température constante nous avons

$$\Delta F \leq \Delta W. \quad (1.72)$$

Pour une pression constante nous obtenons directement

$$\Delta G \leq 0. \quad (1.73)$$

## 1.11 Exercices

### Exercice 1:

- Dans l'expérience de Joule un gaz parfait se détend d'une manière libre d'un volume  $V_1$  et température  $T_1$  jusqu'au volume  $V_2 > V_1$  et la température  $T_2$ . Nous constatons expérimentalement que  $T_1 = T_2$ . Montrer que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.
- Nous considérons maintenant une détente isotherme réversible de l'état  $(T_1, V_1)$  jusqu'à l'état  $(T_2, V_2)$ . Calculer la variation de l'entropie.
- Est-ce que la détente de Joule est une transformation réversible. Calculer la variation de l'entropie dans l'expérience de Joule.

**Exercice 2:** La chaleur spécifique à volume constant et la chaleur spécifique à pression constante sont données par

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P. \quad (1.74)$$

- En utilisant le premier principe de thermodynamique dériver les équations de  $dQ$  et puis exprimer  $C_v$  et  $C_p$  en fonction de l'énergie interne  $U$  et de la température  $T$ .
- Démontrer la relation de Mayer pour les gaz parfaits donnée par

$$C_p - C_v = nR. \quad (1.75)$$

**Exercice 3:** Le cycle de Carnot absorbe une quantité de chaleur  $Q'_2 > 0$  à la température  $T_2$  et fournit une quantité de chaleur  $Q'_1$  à la température  $T_1 < T_2$ . La quantité de chaleur totale échangée est  $Q = Q'_2 - Q'_1$  et par conséquent le travail total est  $W = -Q$ . Donc le rendement est

$$\eta = \frac{W}{Q'_2} = 1 - \frac{Q'_1}{Q'_2}. \quad (1.76)$$

La définition de la température absolue est donnée expérimentalement par

$$\frac{Q'_1}{Q'_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.77)$$

Il est clair alors que la température absolue est toujours  $\geq 0$  puisque  $0 \leq \eta \leq 1$ .

Montrer en utilisant une série des cycles de Carnot, produisant tous le même travail  $W$ , et dont laquelle chaque cycle absorbe la quantité de chaleur fournie par le cycle précédent, que nous obtenons une échelle uniforme de la température absolue.

**Exercice 4:** Nous considérons 1 mole de gaz parfait contenu dans un cylindre fermé diatherm, i.e. avec des parois qui conduisent parfaitement la chaleur. L'une des parois est mobile constituée d'un piston. Nous placerons l'ensemble de gaz parfait et de cylindre dans un réservoir rempli d'un liquide dont la température est égale à  $T$ .

- A l'instant initial la pression de gaz est  $P_1$  et son volume est  $V_1$ . Le gaz se détend d'une façon quasistatique jusqu'au volume  $V_2 > V_1$  et la pression  $P_2$ . Calculer le travail fourni par le gaz au milieu extérieur.
- Nous supposons maintenant que la détente a été irréversible de la pression  $P_1$  jusqu'à la pression  $P_2 < P_1$ . Calculer le travail dans ce cas.
- Nous supposons maintenant que la détente a été irréversible de la pression  $P_1$  jusqu'à la pression  $P_3 < P_1$  puis de la pression  $P_3$  jusqu'à la pression  $P_2 < P_3$ . Calculer le travail dans ce cas. Quest-ce que vous remarquez?

Prenez par exemple  $P_1 = 3 \text{ atm}$ ,  $P_2 = 1 \text{ atm}$ ,  $P_3 = 2 \text{ atm}$ .

- Nous supposons maintenant que les parois sont adiabatiques et aussi que la détente est une transformation réversible. Trouver la relation entre le volume et la pression dans ce cas. Utiliser

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (1.78)$$

- Nous supposons maintenant que le gaz parfait est diatomique et donc  $\gamma = 7/5$ . Si le volume final est égal à  $3/2$  sa valeur initiale, calculer la température finale  $T_2$  en fonction de la température initiale  $T_1$ . Prenez comme un exemple  $T_1 = 300 \text{ K}$ .

**Exercice 5:**

- L'énergie interne d'un système thermodynamique est une fonction de  $T$  et  $V$ . Quelle est la condition qui doit être satisfaite par la dérivée partielle  $(\partial U / \partial V)_T$  pour que l'entropie soit une fonction d'état.
- Quest-ce que vous pouvez remarquer pour le gaz parfait?
- Calculer  $S(T, V)$  pour le gaz parfait?

**Exercice 6:**

- Nous plaçons un liquide dans un cylindre vertical dont le couvercle est un piston mobile. Si on tire sur le piston l'espace entre le liquide et le piston se remplit avec de la vapeur saturante. La pression de cette vapeur ne dépend que de la température du liquide. L'ensemble thermodynamique est maintenu à la température  $T$ . Décrire les isothermes dans le diagramme  $PV$ .

- Nous considérons seulement les températures pour lesquelles la vapeur et le liquide coexistent. Soit  $V_1$  et  $V_2$  les volumes par unité de masse du liquide et de vapeur respectivement, et soit  $U_1$  et  $U_2$  leurs énergies internes par unité de masse. Les grandeurs  $P$ ,  $V_i$ ,  $U_i$  sont des fonctions dépendant de la température uniquement. La quantité totale de la matière contenue dans le cylindre est  $m = m_1 + m_2$ . Nous considérons une isotherme infinitésimale pendant laquelle une masse  $dm$  de liquide s'évapore.
  - Calculer la variation dans le volume  $dV$  et la variation dans l'énergie interne  $dU$ . Déduire la quantité de chaleur  $\lambda = dQ/dm$  nécessaire pour évaporer une unité de mass du liquide.
  - Déduire l'équation de Clapeyron reliant  $P$ ,  $T$ ,  $\lambda$ ,  $V_1$  et  $V_2$ .
  - Nous supposons que le liquide est l'eau et que la vapeur est un gaz parfait. Si  $V_2 \gg V_1$ , déduire la loi reliant  $P$ ,  $\lambda$  et  $T$ .

### Exercice 7:

- Si  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont reliés par une équation d'état alors montrer que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y. \quad (1.79)$$

- Soit  $f$  une fonction de deux variables. Montrer que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f. \quad (1.80)$$

### Exercice 8:

- En utilisant le deuxième principe de thermodynamique dans les équations de  $dQ$  montrer que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]. \quad (1.81)$$

Réécrire la première equation de  $dQ$  en utilisant ce résultat.

- Réécrire la deuxième equation de  $dQ$  en passant par les mêmes étapes. Ces équations sont appelées les équationnd de  $TdS$ .

- Réécrire les équations de  $TdS$  en utilisant le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ , le coefficient de compressibilité isotherme  $\kappa_T$ , et le coefficient de compressibilité adiabatique  $\kappa_S$  donnés par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S. \quad (1.82)$$

Ces coefficients sont mesurés expérimentalement.

- Calculer  $C_p - C_v$  et  $\gamma = C_p/C_v$ .

### Exercice 9:

- Dériver à partir de premier principe de thermodynamique  $dU = -PdV + TdS$  les relations de Maxwell

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T. \quad (1.83)$$

- Deriver, à partir de la définition de la variation de l'énergie libre de Helmholtz  $dF = -PdV - SdT$ , de la définition de la variation de potentiel thermodynamique  $dG = -SdT + VdP$ , et la définition de la variation de l'enthalpie  $dH = TdS + VdP$ , les autres six relations de Maxwell.

### Exercice 10: Un matériau est caractérisé par

- Le travail durant une transformation isotherme  $T_0$  est donné

$$W = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0}. \quad (1.84)$$

- L'entropie est donné par

$$S = R \frac{V}{V_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^a. \quad (1.85)$$

ou  $T_0$ ,  $V_0$  et  $a$  sont des constantes.

- Calculer l'énergie libre.
- Calculer l'équation d'état.
- Calculer le travail pour une transformation isotherme  $T$  quelconque.

**Exercice 11:** Nous considérons une transformation thermodynamique réversible cyclique constituée de six segments rectilignes dans le diagramme  $TS$  comme suit:

- Une transformation isotherme à la température  $T_1$  à partir de l'entropie  $S_1$  jusqu'à l'entropie  $S_2 > S_1$ .
- Une transformation avec entropie constante donnée par  $S_2$  de la température  $T_1$  à la température  $T_3 > T_1$ .
- Une transformation isotherme à la température  $T_3$  à partir de l'entropie  $S_2$  jusqu'à l'entropie  $S_3 < S_2$ .
- Une transformation avec entropie constante donnée par  $S_3$  de la température  $T_3$  à la température  $T_2 > T_3$ .
- Une transformation isotherme à la température  $T_2$  à partir de l'entropie  $S_3$  jusqu'à l'entropie  $S_1 < S_3$ .
- Une transformation avec entropie constante donnée par  $S_1$  de la température  $T_2$  à la température  $T_1 < T_2$ .

Calculer le travail et la quantité de chaleur absorbée et déduire le rendement. Montrer que le cycle de Carnot entre les deux températures la plus élevée et la plus basse a un rendement supérieur.

## 1.12 Solutions

### Exercice 1:

- Puisque le gaz est en train de se détendre d'une façon libre dans le vide la pression exercée sur lui est zero et donc le travail s'annule:

$$\Delta W = 0. \quad (1.86)$$

De l'autre côté, la température ne change pas donc la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur s'annule aussi:

$$\Delta Q = 0. \quad (1.87)$$

Ainsi

$$\Delta U = 0 \leftrightarrow U_1 = U_2. \quad (1.88)$$

Maintenant  $U$  est une fonction d'état, c'est à dire elle dépend uniquement de  $T$  et  $V$ , et puisque  $U$  est la même pour  $(T_1, V_1)$  et  $(T_2 = T_1, V_2 > V_1)$ ,  $U$  ne dépend réellement que de  $T$ .

- Pour le gaz parfait  $U = U(T)$  et donc pendant une transformation isotherme nous avons  $\Delta U = 0$ , c'est à dire  $\Delta Q = -\Delta W$ . Nous calculons

$$\Delta W = - \int P dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.89)$$

La transformation est réversible isotherme donc la variation de l'entropie de gaz est donnée par

$$(\Delta S)_{\text{gas}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.90)$$

$\Delta Q$  est la quantité de chaleur absorbée par le gaz alors  $-\Delta Q$  est la quantité de chaleur fournie par le réservoir de chaleur  $T$ . La variation de l'entropie de réservoir est

$$(\Delta S)_{\text{réservoir}} = \int \frac{dQ}{T} = -\frac{\Delta Q}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.91)$$

La variation de l'entropie totale doit s'annuler comme dans une transformation réversible. Nous pouvons utiliser le travail fourni, sauvegarder dans un ressort par exemple, pour inverser la transformation.

- La détente de Joule est une transformation irréversible et donc on ne peut pas utiliser la relation  $dS = dQ/T$ . Mais l'entropie est une fonction d'état qui ne dépend que sur les états initial et final et donc la variation de l'entropie est encore donnée par

$$(\Delta S)_{\text{gas}} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.92)$$

Dans ce cas, puisque il n'y a pas un transfert de chaleur entre le gaz et le réservoir, l'entropie de réservoir s'annule:

$$(\Delta S)_{\text{réservoir}} = 0. \quad (1.93)$$

L'entropie total est plus grand que zéro donné par

$$(\Delta S)_{\text{total}} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.94)$$

Nous avons dépensé un travail  $W$  parce que la transformation est réversible.

**Exercice 2:** L'énergie interne est une grandeur extensive dépendant de  $T$  et de  $V$ :

$$U = U(T, V). \quad (1.95)$$

Alors

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (1.96)$$

Nous avons aussi

$$dU = dW + dQ = -PdV + dQ. \quad (1.97)$$

A partir de ces deux équations nous obtenons la première équation de  $dQ$ :

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV. \quad (1.98)$$

Sous un volume constant nous obtenons

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \quad (1.99)$$

Alors

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.100)$$

Si nous choisissons  $T$  et  $P$  comme variables indépendantes nous obtenons

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \\ &= -PdV + dQ \\ &= -P \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] + dQ. \end{aligned} \quad (1.101)$$

Alors la deuxième équation de  $dQ$  est

$$dQ = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP. \quad (1.102)$$

Sous pression constante nous avons

$$dQ = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT. \quad (1.103)$$

Donc

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (1.104)$$

Cette équation peut être réécrite

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \quad (1.105)$$

$H$  est l'enthalpie

$$H = U + PV. \quad (1.106)$$

La dernière équation de  $dQ$  est donnée par

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \right] dV. \quad (1.107)$$

Pour les gaz parfaits nous avons

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}. \quad (1.108)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nR. \quad (1.109)$$

Par conséquent

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= nR. \end{aligned} \quad (1.110)$$

Puisque l'énergie interne ne dépend que de la température pour un gaz parfait nous avons

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.111)$$

**Exercice 3:** Nous avons dans chaque cycle  $n$ :

$$-W = Q'_{n+1} - Q'_n. \quad (1.112)$$

Aussi

$$\frac{Q'_{n+1}}{Q'_n} = \frac{T_{n+1}}{T_n} \Rightarrow \frac{T_{n+1}}{Q'_{n+1}} = \frac{T_n}{Q'_n} = x. \quad (1.113)$$

$x$  ne dépend pas de  $n$ . En utilisant la dernière relation dans la première relation nous obtenons

$$T_{n+1} = T_n - xW. \quad (1.114)$$

En choisissant  $T_1 = 0$  K et  $xW = -1$  K nous obtenons une échelle uniforme pour la température absolue.

**Exercice 4:**

- Pour un gaz parfait nous avons

$$PV = RT. \quad (1.115)$$

Le travail dans ce cas qui est une transformation réversible isotherme est

$$W = - \int P dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (1.116)$$

- Dans ce cas la transformation est irréversible où nous changeons la pression brusquement à  $P_2$ . En d'autres termes, la pression est constante dans cette transformation égale à  $P_2$ :

$$W = - \int P dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = RT \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right). \quad (1.117)$$

- Dans ce cas nous avons

$$\begin{aligned} P_1 \longrightarrow P_3 & : W = RT \left( \frac{P_3}{P_1} - 1 \right) \\ P_3 \longrightarrow P_2 & : W = RT \left( \frac{P_2}{P_3} - 1 \right). \end{aligned} \quad (1.118)$$

Le travail total est alors

$$W = RT \left( \frac{P_3}{P_1} - 1 \right) + RT \left( \frac{P_2}{P_3} - 1 \right). \quad (1.119)$$

Le travail, en valeur absolue, est maximum dans la transformation quasistatique réversible.

- Dans ce cas la transformation est adiabatique:

$$dQ = 0 \Rightarrow dU = dW = -PdV. \quad (1.120)$$

Pour un gaz parfait

$$U = U(T), \quad dU = C_v dT = C_v \frac{V}{R} dP + C_v \frac{P}{R} dV. \quad (1.121)$$

A partir de ces deux équations nous obtenons:

$$V dP = -P \left(1 + \frac{R}{C_v}\right) dV = -P \gamma dV. \quad (1.122)$$

En intégrant:

$$PV^\gamma = \text{constant}. \quad (1.123)$$

- Nous avons

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}. \quad (1.124)$$

Donc

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}. \quad (1.125)$$

### Exercice 5:

- Nous commençons à partir de

$$dU = dW + dQ = -PdV + TdS \Rightarrow dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV. \quad (1.126)$$

Pour que  $S$  soit une fonction d'état nous devons avoir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}. \quad (1.127)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right). \quad (1.128)$$

En comparant les deux équations ci-dessus nous obtenons la relation

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (1.129)$$

- Pour un gaz parfait nous avons

$$P = \frac{RT}{V} \Rightarrow T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P. \quad (1.130)$$

Donc

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow U = U(T). \quad (1.131)$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas de sa température

- Nous calculons pour un gaz parfait

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T}. \quad (1.132)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) = \frac{P}{T} = \frac{R}{V}. \quad (1.133)$$

Par conséquent

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_v}{T}dT + \frac{R}{V}dV \\ &= C_v d \ln T + R d \ln V. \end{aligned} \quad (1.134)$$

L'intégration donne directement ici

$$\begin{aligned} S &= S_0 + C_v \ln T + R \ln V \\ &= S_0 + C_v \ln TV^{\frac{R}{C_v}} \\ &= S_0 + C_v \ln TV^{\gamma-1}. \end{aligned} \quad (1.135)$$

### Exercice 6:

- Voir diagramme 4. La ligne rectiligne correspond à l'équilibre entre la vapeur et le liquide. Pendant cet équilibre la diminution du volume ne conduit pas à une variation de la pression mais uniquement à la variation de la masse de liquide. Au dessous d'un volume donné uniquement le liquide existe dans le cylindre et la diminution du volume va conduire à l'augmentation de la pression. Au dessus d'un volume donné uniquement la vapeur existe dans le cylindre et l'augmentation de volume va conduire à la diminution de la pression.

Si nous augmentons la température la pression de la vapeur saturée augmente et la ligne rectiligne qui correspond à l'équilibre se raccourcit. Au dessus d'une température critique  $T_c$  uniquement la vapeur persiste dans le cylindre quelque soit le volume.

- Le volume total et l'énergie interne totale sont données par les équations

$$V = m_1 V_1 + m_2 V_2. \quad (1.136)$$

$$U = m_1 U_1 + m_2 U_2. \quad (1.137)$$

Si  $dm$  est la masse infinitésimale qui a été évaporée durant une transformation isotherme infinitésimale alors la variation dans le volume et la variation dans l'énergie interne sont données par

$$V + dV = (m_1 - dm)V_1 + (m_2 + dm)V_2 \Rightarrow dV = (V_2 - V_1)dm. \quad (1.138)$$

$$U + dU = (m_1 - dm)U_1 + (m_2 + dm)U_2 \Rightarrow dU = (U_2 - U_1)dm. \quad (1.139)$$

La quantité de chaleur par unité de masse est donc donnée par

$$\begin{aligned} \lambda = \frac{dQ}{dm} &= \frac{dU}{dm} + P \frac{dV}{dm} \\ &= U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1). \end{aligned} \quad (1.140)$$

- D'après les résultats ci-dessus nous avons directement

$$dU = (U_2 - U_1)dm = \frac{U_2 - U_1}{V_2 - V_1} dV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{U_2 - U_1}{V_2 - V_1}. \quad (1.141)$$

Mais nous savons que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (1.142)$$

Donc nous obtenons l'équation de Clapeyron

$$\frac{U_2 - U_1}{V_2 - V_1} = T \frac{dP}{dT} - P \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda}{V_2 - V_1}. \quad (1.143)$$

- Si le volume de vapeur est très grand par rapport au volume de la vapeur,  $V_2 \gg V_1$ , nous obtenons

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\lambda}{V_2}. \quad (1.144)$$

Si nous supposons que la vapeur est un gaz parfait alors

$$V_2 = \frac{nRT}{P}. \quad (1.145)$$

Donc

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda}{nR} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow P = P_0 \exp\left(-\frac{\lambda}{nRT}\right). \quad (1.146)$$

**Exercice 7:**

- Comme un exemple nous considérons  $x = T$ ,  $y = V$  et  $z = P$ . Nous prenons  $T$  et  $V$  comme des variables indépendantes. Alors

$$\begin{aligned} dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left( \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV. \end{aligned} \quad (1.147)$$

On doit en conclure que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \quad (1.148)$$

- Comme un exemple nous considérons  $f = S$ . Nous avons  $f = f(x, y)$ . Nous prenons  $x$  comme une fonction de  $f$  et  $y$ . Nous obtenons directement les relations

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y = 1. \quad (1.149)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f. \quad (1.150)$$

De l'autre côté, si nous considérons  $f$  comme une fonction de  $x$  et  $z$  alors on peut exprimer  $y$  en fonction de  $x$  et  $z$ . Nous obtenons la relation

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x. \quad (1.151)$$

Nous calculons maintenant

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_f &= -\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial f}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z \\ &= -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\ &= 1. \end{aligned} \quad (1.152)$$

**Exercice 8:**

- La première équation de  $dQ$  est donnée par

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \\ TdS &= C_v dT + \left[ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV. \end{aligned} \quad (1.153)$$

Puisque l'entropie est une fonction d'état nous avons directement

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{C_v}{T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]. \quad (1.154)$$

Nous obtenons

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]. \quad (1.155)$$

En remplaçant, la première équation de  $dQ$  devient

$$TdS = C_v dT + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV. \quad (1.156)$$

- La deuxième équation de  $dQ$  est donnée par

$$\begin{aligned} dQ &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP \\ TdS &= C_p dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP. \end{aligned} \quad (1.157)$$

En passant par les mêmes étapes on peut montrer que

$$-T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (1.158)$$

La deuxième équation de  $dQ$  prend alors la forme

$$TdS = C_p dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP. \quad (1.159)$$

- La deuxième équation de  $dQ$  prend alors la forme

$$TdS = C_p dT - \alpha TV dP. \quad (1.160)$$

$\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique.

En utilisant les résultats suivants (exercice 7)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{\alpha}{\kappa_T}. \end{aligned} \quad (1.161)$$

La première équation de  $dQ$  prend alors la forme

$$TdS = C_v dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} T dV. \quad (1.162)$$

$\kappa_T$  est le coefficient de compressibilité isotherme.

- A partir des deux équations de  $dQ$  ci-dessus nous obtenons directement

$$C_p dT - \alpha TV dP = C_v dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} T dV. \quad (1.163)$$

Nous prenons comme variables indépendantes  $P$  et  $V$ . Nous arrivons à l'équation

$$\left( (C_p - C_v) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P - \frac{\alpha}{\kappa_T} T \right) dV + \left( (C_p - C_v) \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V - \alpha TV \right) dP = 0. \quad (1.164)$$

On conclure

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2}{\kappa_T} TV. \quad (1.165)$$

De l'autre côté, pour les transformations adiabatiques

$$C_p = \alpha TV \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S, \quad C_v = -\frac{\alpha T}{\kappa_T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S. \quad (1.166)$$

Donc nous avons

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{C_p}{C_v} \\ &= -V \kappa_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ &= -V \kappa_T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \\ &= \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \end{aligned} \quad (1.167)$$

### Exercice 10:

- L'énergie libre de Helmholtz est donnée par

$$\begin{aligned} dF &= -PdV - SdT \\ &= dW - SdT. \end{aligned} \quad (1.168)$$

Durant une transformation isotherme  $T_0$  nous avons

$$dF = dW \Rightarrow F(T_0, V) = W = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0}. \quad (1.169)$$

De l'autre côté, durant une transformation sous volume constant  $V_0$  nous avons

$$dF = -SdT = -R \frac{V}{V_0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^a dT \Rightarrow F(T, V) = -\frac{R}{a+1} \frac{V}{V_0} T_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{a+1} + f(V). \quad (1.170)$$

En remplaçant par  $T = T_0$  dans la dernière équation nous obtenons

$$F(T_0, V) = -\frac{R}{a+1} \frac{V}{V_0} T_0 + f(V). \quad (1.171)$$

En comparant avec l'équation précédente nous obtenons

$$f(V) = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \frac{R}{a+1} \frac{V}{V_0} T_0. \quad (1.172)$$

L'énergie libre est donc donnée par

$$F(T, V) = -RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \frac{R}{a+1} \frac{V}{V_0} T_0 \left(1 - \frac{T^{a+1}}{T_0^{a+1}}\right). \quad (1.173)$$

- On peut obtenir l'équation d'état à partir de la relation de Maxwell

$$\begin{aligned} -P &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\ &= -RT_0 \frac{1}{V} + \frac{R}{a+1} \frac{T_0}{V_0} \left(1 - \frac{T^{a+1}}{T_0^{a+1}}\right). \end{aligned} \quad (1.174)$$

- Le travail pour une température constante  $T$  est donnée par

$$\begin{aligned} W &= - \int P dV \\ &= \int \left[ -RT_0 \frac{1}{V} + \frac{R}{a+1} \frac{T_0}{V_0} \left(1 - \frac{T^{a+1}}{T_0^{a+1}}\right) \right] dV \\ &= -RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \frac{R}{a+1} \frac{T_0}{V_0} (V - V_0) \left(1 - \frac{T^{a+1}}{T_0^{a+1}}\right). \end{aligned} \quad (1.175)$$

**Exercice 11:** La transformation est réversible cyclique

$$\Delta U = 0. \quad (1.176)$$

Le travail est donc

$$\Delta W = -\Delta Q. \quad (1.177)$$

Puisque la transformation est réversible nous avons

$$dQ = T dS. \quad (1.178)$$

$$\Delta Q = \Delta Q_1 + 0 + \Delta Q_3 + 0 + \Delta Q_2 + 0. \quad (1.179)$$

$$\Delta Q_1 = T_1(S_2 - S_1) = B. \quad (1.180)$$

$$\Delta Q_3 = T_3(S_3 - S_2). \quad (1.181)$$

$$\Delta Q_2 = T_2(S_1 - S_3). \quad (1.182)$$

$$\Delta Q_3 + \Delta Q_2 = -A - B. \quad (1.183)$$

Nous obtenons alors

$$\Delta Q = -A \Rightarrow \Delta W = A. \quad (1.184)$$

La quantité de chaleur absorbée

$$\Delta Q = -\Delta Q_3 - \Delta Q_2 = A + B. \quad (1.185)$$

Le rendement est

$$\eta = \frac{A}{A + B}. \quad (1.186)$$

Le cycle de Carnot qui fonctionne entre  $T_1$  et  $T_2$  donne un travail supérieur, c'est à dire  $A$  est plus grand mais  $B$  reste le même. Donc le rendement est plus grand.