

Introduction

Le mot thermodynamique est d'origine grec. Il est composé de deux parties : « thermo » qui signifie chaleur et « dynamique » qui signifie travail ou mouvement. Le mot composé veut dire mouvement produit à partir de la chaleur. La thermodynamique est apparue en tant que science à partir du XVIII^e siècle avec la découverte de la machine à vapeur. Son but est d'étudier les différentes formes d'énergies et les possibilités de conversion entre elles.

La thermodynamique compte plusieurs branches :

- **Thermodynamique classique** : étudie les systèmes à l'échelle macroscopiques en utilisant des grandeurs mesurables telles que la pression P , la température T et le volume V
- **Thermodynamique chimique** : étude des chaleurs des réactions et des propriétés thermodynamiques des équilibres chimiques.
- **Thermodynamique statistique** : prend en considération les systèmes sous leurs aspects microscopiques et s'appuie sur la mécanique statistique.
- **Thermodynamique technique** : pour les machines thermiques, frigorifiques, pompe à chaleur.....ect).

Etat de l'art de la thermodynamique :

- **1747** : le physiologiste A. HALLER a attribué la constance de la température, du corps humain au frottement accompagnant la circulation du sang.
- **1765** : J. WATT a créé la première machine à vapeur pratiquement sans fondement théorique.
- **1824** : S. CARNOT a énoncé le deuxième principe de la thermodynamique, qui a été complété plus tard (en 1848) par W. THOMSON et R. CLAUSIUS (en 1850).
- **1842** : R. MAYER a énoncé le premier de la thermodynamique, qui a été confirmé par J. JOULE en 1845.
- **1869** : M. MASSIEU, J.W. GIBBS (1875), H.L.F. HELMOLTZ (1882), et P. DUHEM (1886) ont énoncé les fonctions caractéristiques et les potentielles thermodynamiques, et ont initié l'application de la thermodynamique à la chimie.
- **1877** : L. BOLTZMANN a introduit la thermodynamique statistique.

I. Outil mathématique :

I.1. Rappel sur les dérivées partielles :

Soit une fonction $f(x)$ à une seule variable x :

La dérivée de f est f' définit par :

$$f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{df(x)}{dx} \quad (\text{I.1})$$

Soit :

$$df(x) = f'(x)dx \Rightarrow df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx \quad (\text{I.2})$$

Exemple : Calculer la différentielle de la fonction suivante :

$$f(x) = 4x^2 + 2x + 5 \Rightarrow df(x) = (8x + 2)dx \quad (\text{I.3})$$

Pour une fonction $f(x, y)$ à deux variables x et y , la différentielle de f est définie par :

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{I.4})$$

$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$: est la dérivée partielle de f par rapport à x pour y constant.

$\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$: est la dérivée partielle de f par rapport à y pour x constant.

Exemple : Calculer la différentielle de la fonction suivante :

$$f(x, y) = 7x^2y + y^3 + x + 10 \quad (\text{I.5})$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = 14xy + 1 \quad (\text{I.7})$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = 7x^2 + 3y^2 \quad (\text{I.8})$$

$$df(x, y) = (14xy + 1) dx + (7x^2 + 3y^2) dy$$

I.2. Exercices d'application sur les dérivées partielles :

EXO 1 :

Soit f une fonction d'état définit à partir des trois variables d'états P , V , T d'un système tel que $f(P, V, T) = 0$.

Ecrire les différentielles dV, dP et dT et déduire les formules de Reech suivantes :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 1$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1 \quad (\text{I.9})$$

Solution :

On peut écrire les différentielles dV, dP et dT comme suit :

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \\ dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \\ dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

À P = C^{te} ⇒ dP = 0 , donc :

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \Rightarrow \frac{dT}{dV} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \frac{dV}{dT} \times \frac{dT}{dV} &= 1 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \times \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 1} \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

À T = C^{te} ⇒ dT = 0 , donc :

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow \frac{dV}{dP} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow \frac{dP}{dV} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\ \frac{dV}{dP} \times \frac{dP}{dV} &= 1 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \times \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1} \end{aligned} \quad (\text{I.12})$$

À $V = C^{te} \Rightarrow dV = 0$, donc :

$$\begin{aligned}dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \Rightarrow \frac{dT}{dP} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \frac{dT}{dP} \times \frac{dP}{dT} &= 1 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \times \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 1}\end{aligned} \quad (I.13)$$

À $V = C^{te} \Rightarrow dV = 0$, donc :

$$\begin{aligned}V = C^{te} &\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dP}\right) = - \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dP}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1\end{aligned}$$

De (I.13), on a l'égalité : $\left(\frac{dT}{dP}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$.

Par conséquent, on trouve :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dP}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1 \Leftrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1} \quad (I.14)$$

EXO 2 :

1. Soit trois variables liées par la relation $f(x, y, z) = 0$.

Ecrire les différentielles de x et de y considérées respectivement comme fonctions de (y, z) et de (x, z) . Retrouver les deux identités de Reech.

2. Application : on donne $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$; $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$; $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

a. Montrer que $\alpha \beta / \chi = \frac{1}{P}$

b. Calculer α_0 , β_0 et χ_0 pour un gaz parfait.

c. Calculer α , β et χ pour un gaz dont l'équation d'état est $P(V - nb) = nRT$

Solution :

1.

$$f(x, y, z) = 0 \Rightarrow df(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz = 0$$

$$Z = \text{Cte} \Rightarrow dz = 0 \Rightarrow df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{dy}{dx}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}} \quad (\text{I.15})$$

$$y = y(x, z) \Rightarrow dy = \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz$$

$$Z = \text{Cte} \Rightarrow dz = 0 \Rightarrow dy = \frac{\partial y}{\partial x} dx \Rightarrow \boxed{\left(\frac{dy}{dx}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (\text{I.16})$$

De (I.14) et (I.15), on a :

$$\boxed{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}} \quad (\text{I.17})$$

De même :

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}} \quad (\text{I.18})$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)}} \quad (\text{I.19})$$

De la relation (I.16) on :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)} \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \times \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1} \quad (\text{I.20})$$

En multipliant les relations (I.16), (I.17) et (I.18) on aura la deuxième identité de Reech :

$$\boxed{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \times \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \times \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1} \quad (\text{I.21})$$

2.

a.

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$: Coefficient de dilation isobare.

$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$: Coefficient d'augmentation de pression isochore.

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

$$\frac{\alpha \times \beta}{\chi} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \times \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = -\frac{1}{P} \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \times \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \times \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}_{\text{D'après la deuxième identité de Reech} = -1} = \frac{1}{P} \quad (\text{I.22})$$

b. Le calcul de α_0 , β_0 et χ_0 pour un gaz parfait.

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nR}{P} T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow \boxed{\alpha_0 = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}} \quad (\text{I.23})$$

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nR}{V} T \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \Rightarrow \boxed{\beta_0 = \frac{1}{P} \frac{nR}{V} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}} \quad (\text{I.24})$$

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{nRT}{P^2} \Rightarrow \boxed{\chi_0 = \frac{nRT}{VP^2} = \frac{PV}{VP^2} = \frac{1}{P}} \quad (\text{I.25})$$

c. Le calcul de α , β et χ pour un gaz dont l'équation $P(V - nb) = nRT$

$$P(V - nb) = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} + nb \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{P(V - nb)}{PVT}$$

$$\boxed{\alpha = \frac{(V - nb)}{VT}}$$

(I.26)

II. Premier principe de la thermodynamique

Au cours d'une transformation d'un système fermé et isolé d'un état initial à un état final, son énergie interne est conservée et sa variation égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur par transfert thermique (chaleur) et mécanique (travail).

II.1. Notions générales :

Système thermodynamique :

Un système thermodynamique S est une zone qui effectue ou non des échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur.

Grandeur intensive :

Une grandeur intensive est définie localement. Elle est indépendante de la géométrie du système. Exemples : température, pression, masse volumique.

Grandeur extensive : Une grandeur extensive est définie sur la totalité du système. Elle est additive lors de la réunion de deux systèmes distincts. Exemples : masse, volume, charge électrique.

Remarque :

- a) Par convention, on compte positivement une grandeur reçue par le système.
- b) Le rapport de deux grandeurs extensives est intensif.
- c) Il existe des grandeurs qui ne sont ni intensives, ni extensives. Par exemple, le produit de deux grandeurs extensives ou une fonction non linéaire d'une grandeur extensive.

II.2. Travail W :

Le calcul du travail w échangé entre le système et le milieu extérieur s'effectue par la relation suivante :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

Avec : δW est le travail élémentaire et P_{ext} est la pression du milieu extérieur :

$$\delta W_{\text{irrèv}} = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow W_{\text{irrèv}} = -\int_i^f P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i) = -P_{\text{ext}} \Delta V$$

Si la transformation est réversible à chaque instant on a :

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{système}} = P \Rightarrow \delta W_{\text{rév}} = -PdV \quad (\text{II.1})$$

II.3. Quantité de chaleur Q :

Dans le cas d'une transformation irréversible, $Q_{\text{irrèv}}$ se calcule directement du premier principe de la thermodynamique. Dans le cas contraire, la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur $Q_{\text{rév}}$ est régie par :

$$\delta Q = C_V dT + l dV \quad (\text{II.1})$$

(II.1) est l'expression de la chaleur échangée avec le milieu extérieur en fonction des variables T et V avec C_V capacité calorifique molaire à volume constant [$\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$] et $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ la chaleur latente [J.m^{-3}].

$$\delta Q = C_p dT + h dP \quad (\text{II.2})$$

(II.2) est l'expression de la chaleur échangée avec le milieu extérieur en fonction des variables T et P avec C_p capacité calorifique molaire à pression constante et $h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ la chaleur latente [J.m^{-3}].

$$\delta Q = \eta dV + \lambda dP \quad (\text{II. 3})$$

(II. 3) est l'expression de la chaleur échangée avec le milieu extérieur en fonction des variables V et P avec $\eta = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$ est un coefficient sans nom attribué, grandeur intensive exprimée en Pascals et $\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$ est un coefficient sans nom attribué, grandeur extensive exprimée en mètres cubes m^3 .

Remarque :

En première approximation, pour les corps incompressibles, les solides et les liquides ont un travail nul ($\delta W = 0$) et une quantité de chaleur donnée par :

$$\delta Q = MC dT \quad (\text{II.4})$$

avec M la masse du solide ou liquide et C la capacité calorifique.

II.4. Variation d'énergie interne

A tout système fermé est associée une fonction d'état U appelée énergie interne. Au cours d'une transformation d'un état initial à un état final, la variation d'énergie interne est donnée par :

$$\Delta U = W + Q$$

Si la transformation se fait pour un gaz parfait à volume constant, l'expression de l'énergie interne est alors :

$$dU = \delta Q + \delta w = (C_v dT + l dV) - PdV \quad (\text{II.5})$$

avec C_v , la capacité thermique à volume constant, est constante.

Comme :

$$V = \text{Cte} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow dU = C_v dT$$

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (\text{II.6})$$

Pour une transformation élémentaire dans laquelle les états, initial et final, sont très proches :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Pour un système isolé, il n'y a pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieur (ni travail mécanique ni chaleur). Par conséquent, l'énergie interne d'un système isolé est conservée :

$$dU = 0$$

Pour le cas d'un système ouvert, il faut prendre en considération le transfert de matière avec le milieu extérieur dans le bilan d'énergie.

$$dU = \delta W + \delta Q + dU_{\text{matière}}$$

Relations de Mayer :

Pour un gaz parfait où les capacités thermiques, à pression constante C_p et à volume constant C_v , sont constantes :

$$C_p - C_v = nR$$

$$\text{avec : } \gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad C_v = \frac{nR}{\gamma-1}, \quad C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \quad (\text{II.7})$$

II.5. Transformations réversibles d'un gaz parfait

a) Transformation isochore

$$\delta W_{\text{isochore réversible}} = - \int_i^f p dV = 0 \quad (\text{II.8})$$

$$\delta Q = C_v dT + l dV$$

$$V = \text{Cte et } C_v = \text{Cte} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta Q = C_v dT \Rightarrow Q_{\text{isochore}} = C_v [T_f - T_i] \quad (\text{II.9})$$

b) Transformation isobare

$$W_{\text{isobare réversible}} = - \int_i^f P dV = -P(V_f - V_i) \quad (\text{II.10})$$

$$\delta Q = C_p dT + h dP$$

$$P = \text{Cte et } C_p = \text{Cte} \Rightarrow dP = 0 \Rightarrow \delta Q = C_p dT \Rightarrow Q_{\text{isobare}} = C_p [T_f - T_i] \quad (\text{II.11})$$

c) Transformation isotherme :

$$\delta W_{\text{isotherme réversible}} = - \int_i^f p dV \quad (\text{II.12})$$

Pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned} PV = nRT \Rightarrow P &= \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_{\text{isotherme réversible}} = - \int_i^f nRT \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow W_{\text{isotherme réversible}} &= -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \\ \Rightarrow W_{\text{isotherme réversible}} &= -nRT \ln \frac{P_i}{P_f} \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

$$\delta Q = C_v dT + l dV \quad \text{avec} \quad l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Pour un gaz parfait :

$$PV = nRT \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{nR}{V} \Rightarrow l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = T \frac{nR}{V} = \frac{PV}{V} = P$$

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W = C_v dT + P dv - P dv = C_v dT \\ \Delta U &= C_v \Delta T = 0 \Rightarrow Q = -W \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

$$Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{II.15})$$

Où :

$$\delta Q_{\text{isotherme réversible}} = C_v dT + l dV = P dV \quad (\text{II.16})$$

$$Q_{\text{isotherme réversible}} = \int_1^2 P dV = -W_{\text{isotherme réversible}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{II.17})$$

d) Transformation adiabatique :

Dans les d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait :

$$\begin{aligned} PV^\gamma &= P_0 V_0^\gamma \\ TV^{\gamma-1} &= T_0 V_0^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_0 P_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$W_{\text{adiabatique réversible}} = - \int_i^f P dV \quad P = P_0 V_0^\gamma V^{-\gamma} \quad (\text{II.19})$$

$$W_{\text{adiabatique réversible}} = - \int_i^f P_0 V_0^\gamma V^{-\gamma} dV = -P_0 V_0^\gamma \left[\frac{1}{-\gamma+1} V^{-\gamma+1} \right]_i^f \quad (\text{II.20})$$

$$W_{\text{adiabatique réversible}} = \frac{-P_0 V_0^\gamma}{-\gamma+1} \left[V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1} \right] \quad (\text{II.21})$$

$$W_{\text{adiabatique réversible}} = \frac{P_0 V_0^\gamma}{\gamma-1} \left[V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1} \right] = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma-1} \quad (\text{II.22})$$

Où : P_0 et V_0 sont la pression et le volume du gaz à l'état initial

$$\delta Q_{\text{adiabatique}} = 0 \quad (\text{II.23})$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= C_v \Delta T = Q + W \\ Q &= 0 \Rightarrow W = C_v \Delta T \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

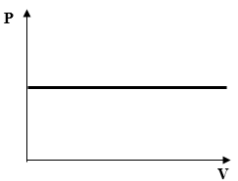
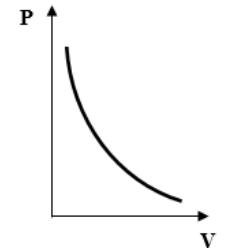
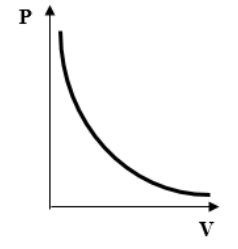
Transformation	$P = P(V)$	Equation caractéristique	W	Q	ΔU
Isochore $V = \text{Cte}$		$\frac{P}{T} = \text{Cte}$	$W = 0$	$Q = C_V (T_f - T_i)$ $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$	$\Delta U = C_V (T_f - T_i)$
Isobare $P = \text{Cte}$		$\frac{V}{T} = \text{Cte}$	$W = -P(V_f - V_i)$	$Q = C_P (T_f - T_i)$ $C_P = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$	$\Delta U = Q + W$
Isotherme $T = \text{Cte}$		$PV = \text{Cte}$	$W = -nRT_1 \ln \frac{V_f}{V_i}$	$Q = nRT_1 \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\Delta U = 0$
Adiabatique $Q = 0$		$PV^\gamma = \text{Cte}$ $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$ $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{Cte}$	$W_{\text{adiabatique reversible}} = \frac{P_0 V_0^\gamma}{\gamma - 1} [V_f^{\gamma-1} - V_i^{\gamma-1}]$	$Q = 0$	$\Delta U = W$

Tableau I.1 : Résumé des transformations réversibles d'un gaz parfait

II.5. Exercices sur le Premier principe de la thermodynamique

Exercices 1 :

Un morceau de glace de masse $M = 500 \text{ g}$, pris à -10°C , reçoit une quantité de chaleur $p = 175 \text{ J/s}$, selon le diagramme de la figure 1.

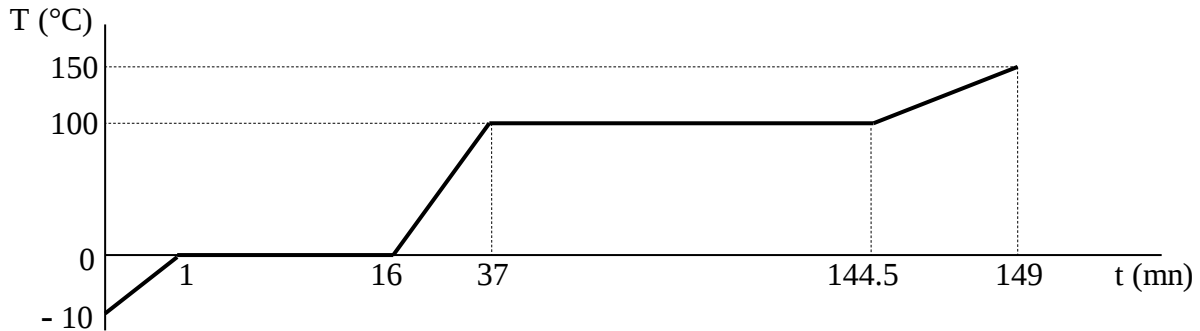


Figure II.1

Sachant que la pression est maintenue constante et que les pertes thermiques sont négligeables :

- 1) Décrire les différentes phases
- 2) Evaluer les chaleurs latentes de changement de phase
- 3) Evaluer les chaleurs massiques de chacune des phases ainsi que la chaleur molaire de la vapeur d'eau.

Solution :

- 1) Les différentes phases sont :

- a) $t \in [0, 1 \text{ mn}] :$

Le morceau de glace subit un échauffement de -10°C jusqu'à 0°C .

- b) $t \in [1, 16 \text{ mn}] :$

Le morceau de glace subit une fusion à 0°C et se transforme en liquide.

- c) $t \in [16, 37 \text{ mn}] :$

Le morceau de glace liquide subit un échauffement de 0°C jusqu'à 100°C .

- d) $t \in [37, 144.5 \text{ mn}] :$

Le liquide obtenu de la phase précédente subit une évaporation à température constante égale à 100°C .

- e) $t \in [144.5, 149 \text{ mn}] :$

La vapeur obtenue de la phase précédente subit un échauffement de 100°C jusqu'à 149°C .

- 2) Les chaleurs latentes de changement de phase :

- a) La phase de fusion est donnée par : $t \in [1, 16 \text{ mn}] :$

$$p \times \Delta t = M L_F \Rightarrow L_F = \frac{p \times \Delta t}{M}$$

A.N :

$$L_F = \frac{175 \times (16 - 1) \times 60}{0.5} = 315 \text{ kJ / kg}$$

b) La phase d'évaporation $t \in [37, 144.5 \text{ mn}]$

$$p \times \Delta t = M L_V \Rightarrow L_V = \frac{p \times \Delta t}{M}$$

A.N :

$$L_F = \frac{175 \times (144.5 - 37) \times 60}{0.5} = 2257.5 \text{ kJ / kg}$$

3) Les chaleurs massiques de chacune des phases ainsi que la chaleur molaire :

a) La phase de d'échauffement, $t \in [0, 1 \text{ mn}]$:

$$p \times \Delta t = M C_p \Delta T \Rightarrow C_p = \frac{p \times \Delta t}{M \Delta T}$$

A.N :

$$C_p = \frac{175 \times 1 \times 60}{0.5 \times (0 - (-10))} = 2.1 \text{ kJ / kg.K}$$

b) La phase d'échauffement, $t \in [16, 37 \text{ mn}]$:

$$p \times \Delta t = M C_p \Delta T \Rightarrow C_p = \frac{p \times \Delta t}{M \Delta T}$$

A.N :

$$C_p = \frac{175 \times 60 \times (37 - 16)}{0.5 \times (100 - 0)} = 4410 \text{ J / kg.K}$$

c) La phase d'échauffement, $t \in [149, 144.5 \text{ mn}]$:

$$p \times \Delta t = M C_p \Delta T \Rightarrow C_p = \frac{p \times \Delta t}{M \Delta T}$$

A.N :

$$C_p = \frac{175 \times 60 \times (149 - 144.5)}{0.5 \times (150 - 100)} = 1890 \text{ J / kg.K}$$

La chaleur molaire de la vapeur :

$$C_p = \frac{P \times \Delta t}{M \times \Delta T} = \frac{P \times \Delta t}{n \times M \times \Delta T}$$

avec M la masse molaire de la vapeur d'eau

$$C_p \times M = \frac{P \times \Delta t}{n \times \Delta T}, \quad M_{H_2O} = 2M_H + M_O$$

A.N :

$$C_p \times M = 1890 \times 18 = 34,020 \text{ J / mole.K}$$

Exercices 2 :

Un récipient contient 10 litres d'eau à la température $T_0=60^\circ\text{C}$.

- 1) Quel volume d'eau à $T_0=15^\circ\text{C}$ faut-il y verser pour obtenir de l'eau à la température $T_0=30^\circ\text{C}$?
- 2) Dans le récipient contenant 10 l d'eau à 60°C , on met un morceau de glace de masse $M=800\text{g}$ à la température $T_g = 0^\circ\text{C}$. quelle est la température finale du mélange ?
- 3) Dans le récipient contenant 10 l d'eau à 60°C , on plonge une résistance $R = 600 \Omega$ parcourue par un courant d'intensité $I=1.2 \text{ A}$.
 - a) Quel temps faudra-t-il pour porter l'eau à ébullition ?
 - b) Une fois l'ébullition est atteinte, combien de temps faudra-t-il pour vaporiser 1/2 l d'eau ?

Les pertes sont supposées négligeables et la pression, maintenue constante, est égale à 1 atm

On donne : $C_{pe} = 4.18 \text{ Kj.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $L_v = 2260 \text{ Kj.kg}^{-1}$, $L_F = 334 \text{ Kj.kg}^{-1}$, $C_{pg} = 2.09 \text{ Kj.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\rho_e = 1 \text{ Kg / m}^3$, $\rho_g = 917 \text{ Kg / m}^3$

Solution :

1)

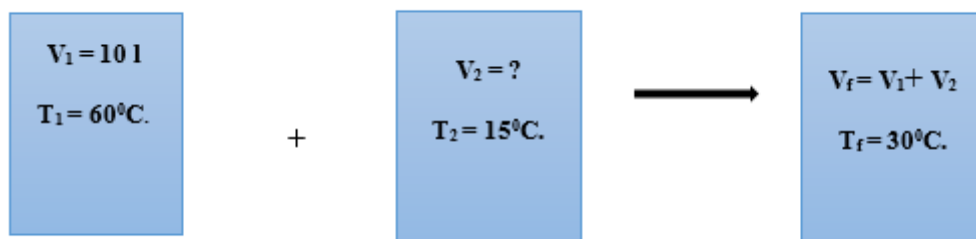


Figure II.2

$$\begin{aligned}
 & (\text{Les pertes de chaleur sont négligeables}) \Leftrightarrow (\text{système isolé}) \Leftrightarrow \left(\sum Q_{\text{reçue}} + \sum Q_{\text{cédée}} = 0 \right) \\
 & M_1 C_{pe} (T_f - T_1) + M_2 C_{pe} (T_f - T_2) = 0 \Rightarrow \rho_e V_1 C_{pe} (T_f - T_1) + \rho_e V_2 C_{pe} (T_f - T_2) = 0 \\
 & V_2 = -V_1 \frac{(T_f - T_1)}{(T_f - T_2)} \Rightarrow V_2 = -10 \frac{(30 - 60)}{(30 - 15)} = 20 \text{ l}
 \end{aligned}$$

2)



Figure I 3

$$\left(\begin{array}{c} \text{La quantité de chaleur fournie} \\ \text{par l'eau chaude} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{La quantité de chaleur} \\ \text{de fusion} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{La quantité de chaleur d'échauffement} \\ \text{de la glace} \end{array} \right) = 0$$

$$\rho_e V_e C_{pe} (T_f - T_i) + M_g L_F + M_g C_{pg} (T_f - T_F) = 0$$

$$T_f = \frac{\rho_e V_e C_{pe} T_i - M_g L_F + M_g C_{pg} T_F}{\rho_e V_e C_{pe} + M_g C_{pg}}$$

$$T_f = \frac{1 \times 10 \times 4.18 \times 10^3 \times (60 + 273) - 0.8 \times 334 \times 10^3 + 0.8 \times 2090 \times (0 + 273)}{1 \times 10 \times 4.18 \times 10^3 + 0.8 \times 2090}$$

$$T_f = 324.5 \text{ K} = 51.5^\circ \text{C}$$

a) Le temps nécessaire pour porter l'eau à ébullition

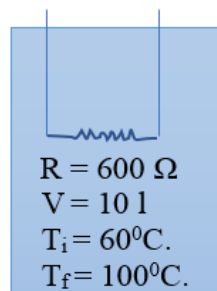


Figure II. 4

$$\left(\begin{array}{c} \text{La quantité de chaleur} \\ \text{dégagée par effet Joule} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{La quantité de chaleur nécessaire} \\ \text{pour porter l'eau à ébullition} \end{array} \right)$$

$$RI^2 \Delta t = \rho_e V_e C_{pe} (T_f - T_i) \Rightarrow \Delta t = \frac{\rho_e V_e C_{pe} (T_f - T_i)}{RI^2}$$

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{1 \times 10 \times 4.18 \times 10^3 (373 - 333)}{600 \times (1.2)^2} = 1935 \text{ s}$$

b) Une fois l'ébullition est atteinte, le temps nécessaire pour l'évaporation :

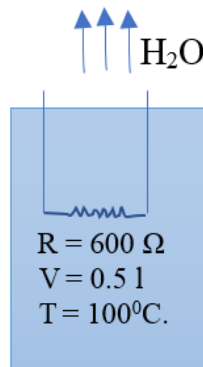


Figure II.5

$$\left(\begin{array}{c} \text{La quantité de chaleur} \\ \text{dégagée par effet Joule} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{La quantité de chaleur} \\ \text{d'évaporation} \end{array} \right)$$

$$RI^2 \Delta t = \rho_e V_e L_v \Rightarrow \Delta t = \frac{\rho_e V_e L_v}{RI^2}$$

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{1 \times 0.5 \times 2260 \times 10^3}{600 \times (1.2)^2} = 1307 \text{ s} = 21.7 \text{ mn}$$

Exercices 3 :

Une mole de gaz parfait monoatomique se trouve dans l'état (P_0, v_0, T_0) . Au cours d'une transformation réversible, il reçoit une quantité de chaleur donnée par : $Q = \frac{3RT_0}{2}$.

1. Evaluer la pression et le volume finaux si la transformation est isotherme.
2. Evaluer la pression et la température finales si la transformation est isochore.

3. Evaluer la température et le volume finaux si la transformation est isobare.

On rappelle que la quantité de chaleur reçue d'un gaz considéré au cours d'une transformation

élémentaire réversible est : $\delta Q = \frac{3}{2} R dT + P dV = \frac{5}{2} R dT - V dP$.

Solution :

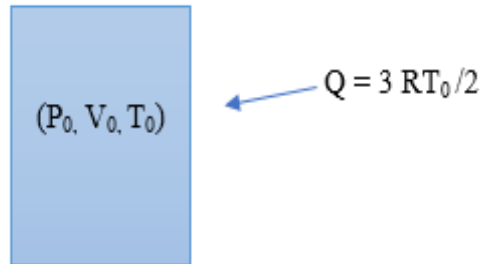


Figure II. 6

1. Transformation isotherme :

Le calcul de V_1 :

$$T = \text{Cte et } n=1 \Rightarrow \boxed{PV = RT_0}$$

$$\delta Q = \frac{3}{2} R dT + P dV = \frac{5}{2} R dT - V dP \text{ et } T = \text{Cte} \Rightarrow dT = 0$$

$$\Rightarrow \delta Q = P dV = - V dP$$

Où :

$$\Delta U = C_V \Delta T = W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W = \int P_{\text{ext}} dV$$

$$\left(\text{Transformation réversible} \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P \right) \Leftrightarrow Q = \int P dV$$

$$Q = \int P dV = RT_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} \Rightarrow Q = RT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} = \frac{3RT_0}{2}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{V_1}{V_0} = \frac{3}{2} \Rightarrow \boxed{V_1 = V_0 e^{3/2}}$$

Le calcul de P_1 :

$$P_1 V_1 = P_0 V_0 \Rightarrow P_1 = \frac{P_0 V_0}{V_1} \Rightarrow P_1 = P_0 e^{-3/2}$$

4) Transformation isochore :

Le calcul de la température :

$$V = \text{Cte et } n=1 \Rightarrow \boxed{\frac{P}{T} = \frac{R}{V_0}}$$

$$\delta Q = \frac{3}{2} R dT + P dV = \frac{5}{2} R dT - V dP \text{ et } V = \text{Cte} \Rightarrow dV = 0$$

$$\Rightarrow \delta Q = \frac{3}{2} R dT \Rightarrow Q = \frac{3}{2} R (T_1 - T_0) = \frac{3}{2} R T_0$$

$$\Rightarrow \boxed{T_1 = 2T_0}$$

Le calcul de la pression :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{R}{V_0} \Rightarrow P_1 V_0 = R T_1 \Rightarrow \boxed{P_1 = 2 \frac{R T_0}{V_0} = 2P_0}$$

5) Transformation isobare :

$$P = \text{Cte et } n=1 \Rightarrow \boxed{\frac{V}{T} = \frac{R}{P_0}}$$

$$\delta Q = \frac{3}{2} R dT + P dV = \frac{5}{2} R dT - V dP \text{ et } P = \text{Cte} \Rightarrow dP = 0$$

$$\Rightarrow \delta Q = \frac{5}{2} R dT \Rightarrow Q = \frac{5}{2} R (T_1 - T_0) = \frac{3}{2} R T_0$$

$$\Rightarrow \boxed{T_1 = \frac{8}{5} T_0}$$

Le calcul du volume :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{R}{P_0} \Rightarrow V_1 = \frac{R T_1}{P_0} \Rightarrow \boxed{V_1 = \frac{8}{5} V_0}$$

Exercices 4 :

On considère une masse m d'azote, considéré comme gaz parfait, dans les conditions normales de pression et de température (état A).

1. Le gaz est comprimé de façon isotherme et réversible jusqu'à la pression $P_B = 10 P_0$ (état B). Calculer le travail et la quantité de chaleur reçus par le gaz.
2. Après avoir été ramené à l'état A, le gaz est comprimé de façon adiabatique et réversible jusqu'à la pression $P_B' = P_B$ (état B'). Calculer le travail reçu par le gaz.
3. Représenter dans le diagramme (P,V) les transformations (AB) et (AB') et calculer les pentes des tangentes aux deux courbes au point A.

4. Partant du point A, le gaz est comprimé de façon isotherme réversible jusqu'à la pression P_B ; il est ensuite détendu de façon adiabatique jusqu'à une pression $P_C = P_0$. Calculer V_C et T_C et représenter la transformation ABC.

Solution :

1.

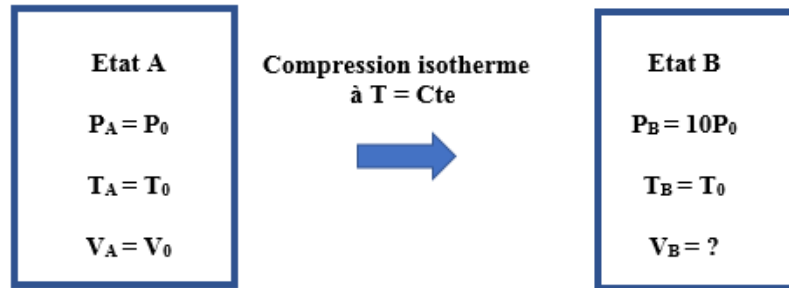


Figure II.7

$$P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow V_B = \frac{P_A V_A}{P_B} \Rightarrow V_B = \frac{P_0 V_0}{10P_0}$$

$$\boxed{V_B = \frac{V_0}{10}}$$

Travail W :

(Compression isotherme) $\Rightarrow$ (Transformation réversible)

$$\left(\delta W = -P_{\text{ext}} dV \right) \quad \underline{\text{Transformation réversible}} \quad \left(\begin{array}{l} P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P \\ \delta W = -P dV \end{array} \right)$$

$$\int_{V_A}^{V_B} \delta W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = -nRT_0 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \Rightarrow \boxed{W = nRT_0 \ln \left(\frac{V_A}{V_B} \right) = nRT_0 \ln 10}$$

La quantité de chaleur Q :

(Transformation isotherme) $\Rightarrow (\Delta U = C_v \Delta T = W + Q = 0)$

$$\boxed{Q = -W = -nRT_0 \ln 10}$$



Figure II.8

Le calcul du travail W :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Transformation adiabatique} \\ \text{réversible} \end{array} \right) \Rightarrow (\Delta U = nC_v(T_{B'} - T_A) = W + Q = W + 0)$$

$$P_A V_A^\gamma = P_{B'} V_{B'}^\gamma \Rightarrow \left(\frac{V_{B'}}{V_A} \right)^\gamma = \frac{P_A}{P_{B'}} = \frac{P_0}{10P_0} = \frac{1}{10} \Rightarrow \boxed{V_{B'} = \frac{V_0}{10^{1/\gamma}}}$$

$$P_{B'} V_{B'} = nRT_{B'} \Rightarrow T_{B'} = \frac{P_{B'} V_{B'}}{nR}$$

$$\Rightarrow T_{B'} = \frac{10P_0 \frac{V_0}{10^{1/\gamma}}}{nR}$$

$$\Rightarrow T_{B'} = \frac{P_0 V_0}{nR} \times \frac{10V_0}{10^{1/\gamma}}$$

$$\Rightarrow T_{B'} = T_0 \times \frac{10V_0}{10^{1/\gamma}}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_{B'} = T_0 \times 10^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$$

$$\boxed{W = \Delta U = nC_v \left(T_0 \times 10^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_0 \right) = nC_v T_0 \left(10^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)}$$

3)

$$A(P_0, V_0, T_0), \quad B\left(10P_0, \frac{V_0}{10}, T_0\right), \quad B'\left(10P_0, \frac{V_0}{10^{1/\gamma}}, T_C\right)$$

Transformation isotherme de A à B :

$$(\text{Transformation isotherme}) \Rightarrow (PV = nRT_0)$$

$$PV = nRT_0 \Rightarrow P = \frac{nRT_0}{V}$$

La pente au point A :

$$P = \frac{nRT_0}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{dP}{dV} \right)_T = -\frac{nRT_0}{V^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dP}{dV} \right)_{V=V_0} = -\frac{nRT_0}{V_0^2} = -\frac{\frac{nRT_0}{V_0}}{V_0} = -\frac{P_0}{V_0}$$

$$\boxed{\left(\frac{dP}{dV} \right)_{V=V_0} = -\frac{P_0}{V_0}}$$

Transformation adiabatique réversible de A à B :

$$(\text{Transformation adiabatique réversible}) \Rightarrow (PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma = C^{\text{te}})$$

$$P = \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} \Rightarrow P = (P_0 V_0^\gamma) V^{-\gamma} \Rightarrow \left(\frac{dP}{dV} \right)_{V=V_0} = -\gamma (P_0 V_0^\gamma) V^{-\gamma-1}$$

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_T = -\gamma \frac{(P_0 V_0^\gamma)}{V^{\gamma+1}}$$

La pente au point A :

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{V=V_0} = -\gamma (P_0 V_0^\gamma) V_0^{-\gamma-1} = \left(\frac{dP}{dV} \right)_{V=V_0} = -\gamma \frac{(P_0 V_0^\gamma)}{V_0^{\gamma+1}}$$

$$= -\gamma \frac{P_0 V_0^\gamma}{V_0^\gamma V_0}$$

$$= -\gamma \frac{P_0}{V_0}$$

$$\boxed{\left(\frac{dP}{dV} \right)_{V=V_0} = -\gamma \frac{P_0}{V_0}}$$

D'après le calcul des deux tangentes au point A, la pente de la courbe associée à la transformation adiabatique réversible est plus importante que celle de la transformation isotherme.

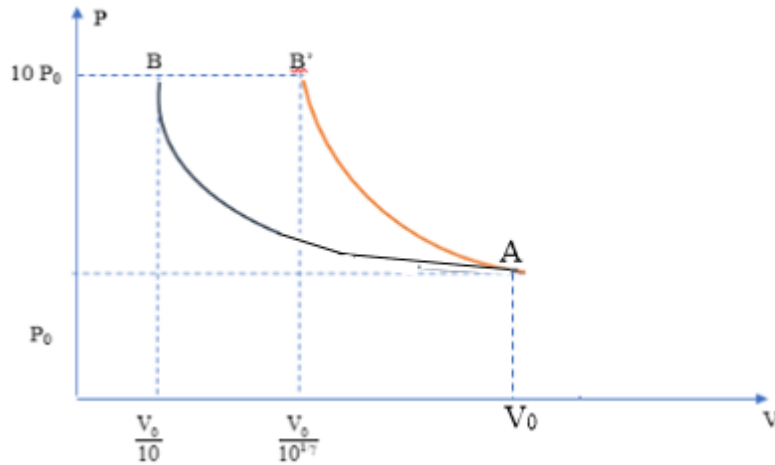


Figure II.9 : Diagramme (P,V)

4)

$A(P_0, V_0, T_0)$ Isotherme réversible $B(10P_0, V_B, T_0)$ Adiabatique $C(P_0, V_C, T_C)$

$$P_B V_B = P_A V_A \Rightarrow V_B = \frac{P_A V_A}{P_B} = \frac{P_0 V_0}{10 P_0} = \frac{V_0}{10}$$

$$\boxed{V_B = \frac{V_0}{10}}$$

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \Rightarrow \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^\gamma = \frac{P_B}{P_C} = \frac{10P_0}{P_0} = 10$$

$$\Rightarrow \frac{V_C}{V_B} = (10)^{1/\gamma}$$

$$\Rightarrow V_C = \frac{V_0}{10} (10)^{1/\gamma}$$

$$\Rightarrow \boxed{V_C = V_0 (10)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}$$

$$C \left(P_0, V_0 (10)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, T_C \right)$$

$$(\text{Gaz parfait}) \Rightarrow P_C V_C = nR T_C \Rightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = \frac{P_0 V_0 (10)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{\frac{P_0 V_0}{T_0}}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_C = T_0 (10)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}$$

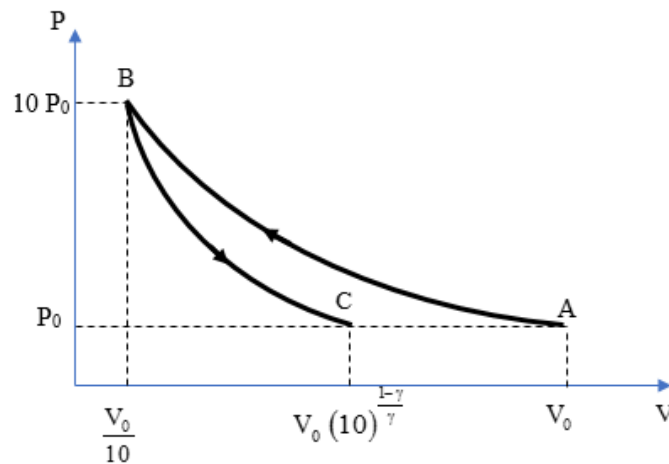


Figure II.10 : Diagramme (P,V)

Exercices 5 :

Un cylindre en position verticale, fermé par un piston de masse négligeable, mobile sans frottement, contient n moles d'un gaz parfait dont le rapport $\gamma = C_p / C_v$ est constant.

Initialement le gaz se trouve dans l'état A (P_0 , V_0 , T_0). Les parois du cylindre sont perméables à la chaleur. Préciser les paramètres d'état du gaz à la fin de chaque transformation. Evaluer le travail, la quantité de chaleur reçus par le gaz ainsi que la variation de son énergie interne en fonction de P_0 et V_0 entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final au cours de chacune des transformations suivantes :

- Partant de l'état A, on place sur le piston une masse M qui comprime le gaz jusqu'à un volume $V_0/2$. Soit B l'état d'équilibre final.
- Partant de l'état B, on enlève la masse M . Soit C l'état d'équilibre final.
- Partant de l'état A, on place progressivement sur le piston des masses infiniment petites dont la somme est égale à M . Soit B' l'état d'équilibre final.
- Partant de l'état B', on enlève progressivement les masses. Soit C' l'état d'équilibre final.

a)



Figure II. 11

En état d'équilibre mécanique :

$$P_B = P_0 + \frac{Mg}{S}$$

Pour un gaz parfait :

$$P_B V_B = n R T_B \Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{n R} = \frac{P_B V_B}{P_0 V_0} T_0 \Rightarrow \boxed{T_B = \frac{1}{2P_0} \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) T_0}$$

$$P_A V_A = n R T_A \Rightarrow n R = \frac{P_A V_A}{T_A} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

Comme les parois du cylindre sont perméables à la chaleur, dans ce cas il y a un équilibre thermique :

$$(\text{Un équilibre thermique est vérifié}) \Leftrightarrow \left(T_B = \frac{1}{2P_0} P_B T_0 = T_0 \right) \Leftrightarrow (P_B = 2P_0)$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow W = -2P_0 \int_{V_0}^{V_0/2} dV = -2P_0 \left(\frac{V_0}{2} - V_0 \right) = P_0 V_0$$

$$\boxed{W = P_0 V_0}$$

Pour un gaz parfait :

$$\Delta U = n C_V (T_B - T_A) = W + Q = 0 \Rightarrow \boxed{W = -Q}$$

Remarque : la transformation n'est pas isotherme, $T_A = T_B$ grâce à l'équilibre thermique.

b)



Figure II.12

A cause de l'équilibre mécanique, la pression revient à P_0 .

A cause de l'équilibre thermique, la température revient à T_0 .

$$(\text{Gaz parfait}) \Leftrightarrow \left(V_C = \frac{n R T_C}{P_C} \right) \Leftrightarrow \left(V_C = \frac{\left(\frac{2P_0 \frac{V_0}{2}}{T_0} \right) T_C}{P_C} = V_0 \right)$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow W = -P_0 \int_{V_0/2}^{V_0} dV = -P_0 \left(V_0 - \frac{V_0}{2} \right) = -P_0 V_0 / 2$$

$$\boxed{W_{B \rightarrow C} = -P_0 V_0 / 2}$$

Pour un gaz parfait :

$$\Delta U = nC_V (T_C - T_B) = W + Q = 0 \Rightarrow \boxed{Q = -W = P_0 V_0 / 2}$$

c) Compression isotherme réversible $A(P_0, V_0, T_0) \rightarrow B'(P_{B'}, V_{B'}, T_0)$:

$$PV = nRT_0 \Rightarrow P = \frac{nRT_0}{V}$$

$$(\text{Equilibre mécanique}) \Rightarrow (P_{B'} = 2P_0) \Rightarrow \left(V_{B'} = \frac{nRT_0}{P_{B'}} = \frac{V_0}{2} \right)$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow W = - \int_{V_0}^{V_0/2} P dV = - \int_{V_0}^{V_0/2} nRT_0 \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{2}{V_0} = nRT_0 \ln 2$$

$$\boxed{W_{A \rightarrow B'} = nRT_0 \ln 2}$$

$$(\text{Transformation isotherme}) \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \Delta U = 0 \Rightarrow W_{A \rightarrow B'} = -Q_{A \rightarrow B'} \\ Q_{A \rightarrow B'} = -nRT_0 \ln 2 \end{pmatrix}$$

d) Détente isotherme réversible $B'(P_{B'}, V_{B'}, T_0) \rightarrow C'(P_{C'}, V_{C'}, T_0)$:

$$PV = nRT_0 \Rightarrow P = \frac{nRT_0}{V}$$

$$(\text{Equilibre mécanique}) \Rightarrow (P_{C'} = P_0) \Rightarrow \left(V_{C'} = \frac{nRT_0}{P_{C'}} = V_0 \right)$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \Rightarrow W = - \int_{V_0/2}^{V_0} P dV = - \int_{V_0/2}^{V_0} nRT_0 \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{V_0}{V_0/2} = -nRT_0 \ln 2$$

$$\boxed{W_{B' \rightarrow C'} = -nRT_0 \ln 2}$$

$$(\text{Transformation isotherme}) \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \Delta U = 0 \Rightarrow W_{B' \rightarrow C'} = -Q_{B' \rightarrow C'} \\ Q_{B' \rightarrow C'} = nRT_0 \ln 2 \end{pmatrix}$$

III. Deuxième principe de la thermodynamique

Pour toute transformation thermodynamique évoluant d'un état initial i à un état final f , il existe une fonction d'état extensive appelée entropie. Le deuxième principe est un principe d'évolution. Il distingue entre une transformation possible et impossible, réversible ou irréversible.

La fonction d'entropie vérifie l'identité thermodynamique suivante :

$$dU = TdS - PdV$$

Où U est l'énergie interne, T la température thermodynamique, P la pression et V le volume. Cette fonction mesure le manque d'information, et ne peut qu'augmenter pour un système isolé.

$$\Delta S_{\text{système}} = S_{\text{échangé}} + S_{\text{généré}} \quad (\text{III.1})$$

Dans le cas particulier d'un système isolé :

$$S_{\text{échange}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{système}} = S_{\text{généré}} \geq 0$$

Dans le cas particulier d'une évolution réversible non isolée :

$$\Delta S_{\text{système}} = S_{\text{échangé}}$$

III.1. Système fermé :

La variation d'entropie au cours d'une transformation élémentaire quelconque est donnée par :

$$dS_{\text{système}} = \frac{\delta Q_{\text{d'échange}}}{T_{\text{d'échange}}} + \delta S_{\text{généré}} \quad (\text{III.2})$$

$\frac{\delta Q_{\text{extérieur}}}{T_{\text{extérieur}}}$: entropie d'échange entre le système et le milieu extérieur

$\delta S_{\text{généré}}$: entropie créée à l'intérieur du système.

Si on considère deux systèmes A et B d'entropie S_A et S_B ,

$$S_A > S_B \Rightarrow \text{le système A est plus désordonné que le système B}$$

$\delta S_{\text{généré}}$ n'est pas une fonction d'état, par conséquent :

$$\delta S_{\text{généré}} \neq dS_{\text{généré}}$$

$$\delta S_{\text{généré}} \geq 0 \Rightarrow \begin{cases} \delta S_{\text{généré}} = 0 & \text{si la transformation est réversible} \\ \delta S_{\text{généré}} > 0 & \text{si la transformation est irréversible} \end{cases}$$

Le terme $\delta S_{\text{généré}}$ est lié à l'irréversibilité.

(III.3)

III.2. Bilan entropique :

Dans le cas d'une transformation réversible ($\delta S_{\text{généré}} = 0$) :

$$dS_{\text{système}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{III.4})$$

Dans le cas d'une transformation irréversible :

$$\begin{aligned} dS_{\text{système}} &= \frac{\delta Q_{\text{Extérieur}}}{T_{\text{Extérieur}}} + \delta S_{\text{généré}}, \quad \delta S_{\text{généré}} \succ 0 \\ \int_1^2 dS_{\text{système}} &= \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{Extérieur}}}{T_{\text{Extérieur}}} + \int_1^2 \delta S_{\text{généré}} \\ \Delta S_{\text{système}} &= \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{Extérieur}}}{T_{\text{Extérieur}}} + \int_1^2 \delta S_{\text{généré}} \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

Le terme $\int_1^2 \delta S_{\text{généré}}$ est difficile à calculer directement. Donc, il faut le calculer indirectement :

$$\begin{aligned} \int_1^2 \delta S_{\text{généré}} &= \Delta S_{\text{système}} - \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{Extérieur}}}{T_{\text{Extérieur}}} \quad (\text{III.6}) \\ \int_1^2 \delta S_{\text{généré}} < 0 &\Rightarrow \text{transformation impossible} \\ \int_1^2 \delta S_{\text{généré}} > 0 &\Rightarrow \text{transformation irréversible} \\ \int_1^2 \delta S_{\text{généré}} = 0 &\Rightarrow \text{transformation réversible} \end{aligned}$$

III.3. Application du deuxième principe à un système isolé

$$dS_{\text{système}} = \frac{\delta Q_{\text{Extérieur}}}{T_{\text{Extérieur}}} + \delta S_{\text{généré}} \quad (\text{III.7})$$

$$\text{système isolé (Q = 0)} \Leftrightarrow \left(dS_{\text{système isolé}} = \delta S_{\text{généré}} = dS_{\text{généré}} \right) \quad (\text{III.8})$$

$$\text{système isolé (Q = 0)} \Leftrightarrow \Delta S_{\text{système isolé}} = \int_1^2 \delta S_{\text{généré}} = \Delta S_{\text{généré}}$$

$$\Delta S_{\text{système isolé}} \geq 0 \quad \begin{cases} \Delta S_{\text{système isolé}} > 0 \Rightarrow \text{transformation irréversible} \\ \Delta S_{\text{système isolé}} = 0 \Rightarrow \text{transformation réversible} \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

III.4. Irréversibilité

En thermodynamique, la notion d'évolution réversible est une évolution du système pour laquelle aucune entropie n'est produite. Par opposition, tous les autres phénomènes sont dits irréversibles à cause des échanges entre les parties du système.

Les trois expériences suivantes indiquent les causes d'irréversibilité.

Expérience 1 :

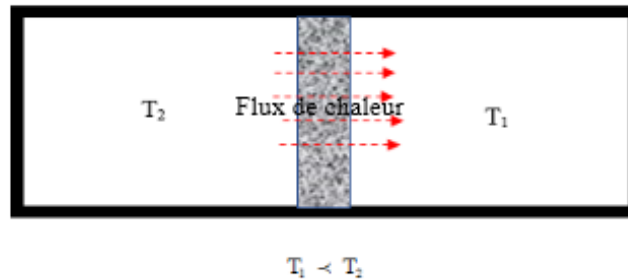


Figure III.1

Sur la figure III.1, un récipient est divisé en deux compartiments A et B de deux volumes égaux et de deux températures différentes. Les deux compartiments sont séparés par une cloison perméable à la chaleur. L'ensemble est isolé. La cause d'irréversibilité est que la température n'est pas homogène partout et il y a un sens unique du transfert de chaleur de T_2 vers T_1 .

Expérience 2 :

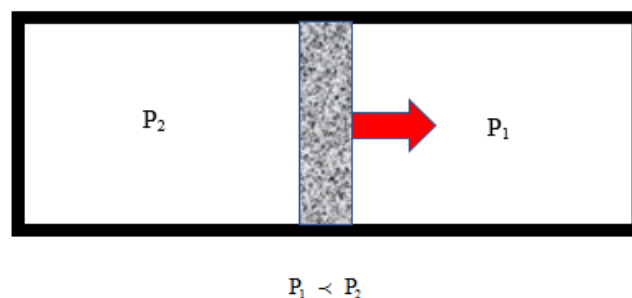


Figure III.2

Sur la figure III.2, un récipient est divisé en deux compartiments A et B de deux volumes égaux et de deux pressions différentes. Les deux compartiments sont séparés par une paroi mobile. La différence de pression provoque un mouvement de la paroi de P_2 vers P_1 . Dans ce cas, la cause d'irréversibilité est que la pression n'est pas homogène.

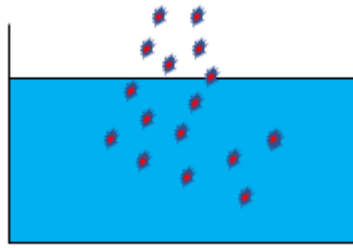


Figure III.3

Dans l'expérience illustrée sur la figure III.3, on a une solution où on verse de la grenadine. Au cours du temps, on a une migration des particules. On sait que les particules ne vont pas être regrouper une fois qu'elles soient mélangées avec le reste. Finalement, la cause d'irréversibilité pour ce cas est que la concentration n'est pas homogène.

III.5. Entropie statistique

L'interprétation en terme statistique de l'entropie, qu'a donné Boltzmann, est une mesure de désordre.

$$S = k_B \log (\Omega) \quad (\text{III.10})$$

Avec :

k_B : constante de Boltzmann

Ω : nombre d'états microscopiques accessibles dont le système est arrangé.

III.6. Des exemples d'applications du second principe

Exemple 1 : Le mélange de deux gaz parfaits A et B de deux volumes égaux. A l'état initial, le gaz A est à la température T_A et à la pression P_A . Le gaz B est à la température T_B et à la pression P_B . Avec les températures des deux gaz A et B ne sont pas égales.

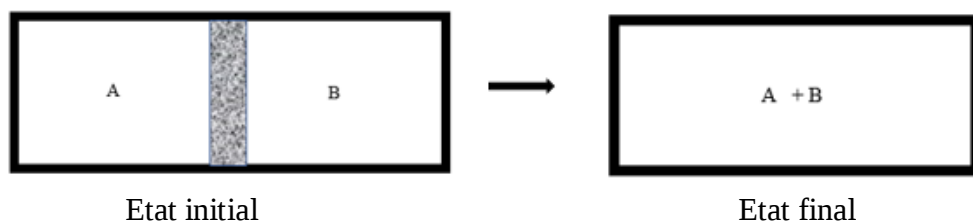


Figure III.4

Pour effectuer le calcul, on utilise l'identité de thermodynamique suivante :

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{III.11})$$

$$\text{On déduit :} \quad dU = TdS - PdV \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (\text{III.12})$$

La variation globale de l'entropie du système est telle que :

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \quad (\text{III.13})$$

D'autre part on a :

$$dS_A = \frac{dU_A}{T} + \frac{P}{T}dV_A \quad (\text{III.14})$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{Comme les parois sont indéformables} \\ \text{et le transfert thermique est nul} \end{array} \right) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{l} \text{D'après le premier principe :} \\ \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0 \end{array} \right)$$

A l'équilibre thermodynamique on a :

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \Rightarrow dS_A = nR \frac{dV}{V} \quad (\text{III.15})$$

$$dS_A = nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_i^f dS_A = \Delta S_A = nR \int_i^f \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = nR \ln \frac{2V_A}{V_A} = nR \ln 2 \quad (\text{III.16})$$

Après le calcul de ΔS_B , on utilise la relation d'entropie globale :

$$\boxed{\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2nR \ln 2} \quad (\text{III.17})$$

La relation (III.17) montre que pour un système isolé avec une variation d'entropie totale du système positive, la transformation se fait dans un sens unique.

Exemple 2 : Une pierre dans l'eau

Quand on met la pierre dans l'eau, le transfert thermique va être de la pierre vers l'eau et pas dans le sens contraire dans le cas où le volume d'eau est très grand par rapport à la pierre. Le système composé de la pierre et de l'eau n'est pas isolé, donc on peut avoir de l'entropie échangé.

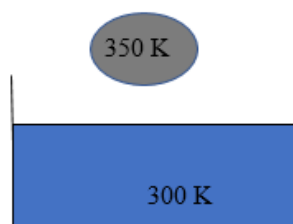


Figure III.5

D'après l'identité de thermodynamique :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (\text{III.18})$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{Dans cette expérience, on n'a pas} \\ \text{une variation de volume} \end{array} \right) \Leftrightarrow (dV = 0)$$

$$dS = \frac{dU}{T} \quad (\text{III.19})$$

D'après le deuxième principe de la thermodynamique :

$$\begin{aligned} dS &= \delta S_{\text{échangé}} + \delta S_{\text{créé}} \Rightarrow \delta S_{\text{créé}} = dS - \delta S_{\text{échangé}} \\ &\Rightarrow \delta S_{\text{créé}} = \frac{dU}{T} - \frac{\delta Q}{T_{\text{échange}}} \end{aligned} \quad (\text{III.20})$$

En appliquant le premier principe de la thermodynamique :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ (\text{Dans cette expérience } \delta W &= 0) \Rightarrow (dU = \delta Q = C_{\text{pierre}} dT) \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

$$\delta S_{\text{créé}} = \frac{dU}{T} - \frac{\delta Q}{T_{\text{échange}}} = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{échange}}} \right) = C \left(\frac{dT}{T} - \frac{dT}{T_{\text{échange}}} \right) \quad (\text{III.22})$$

$$S_{\text{créé}} = C \left(\ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_f - T_i}{T_f} \right) \quad (\text{III.23})$$

A.N :

$$C_{\text{pierre}} = 4 \text{ kJ / k}, T_i = 300 \text{ k}, T_f = 350 \text{ k} \Rightarrow \boxed{S_{\text{créé}} = 45 \text{ J / k}}$$

Exemple 3 :

On plonge la pierre dans l'eau dont la température est égale à 325k puis on la met sous la température 300 k.

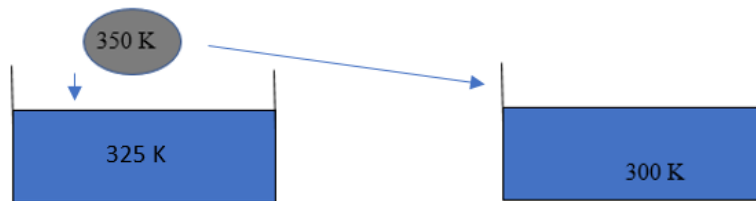


Figure III.6

$$\begin{aligned} T_i &= 300 \text{ k}, T_f = 350 \text{ k}, T_{\text{intermédiaire}} = 325 \text{ k} \\ S_{\text{créé}} &= C_{\text{pierre}} \left(\ln \frac{T_{\text{intermédiaire}}}{T_i} - \frac{T_{\text{intermédiaire}} - T_i}{T_{\text{intermédiaire}}} \right) + C \left(\ln \frac{T_f}{T_{\text{intermédiaire}}} - \frac{T_f - T_{\text{intermédiaire}}}{T_f} \right) \\ &= C_{\text{pierre}} \left(\ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_{\text{intermédiaire}} - T_i}{T_{\text{intermédiaire}}} - \frac{T_f - T_{\text{intermédiaire}}}{T_f} \right) \\ &= 23.19 \text{ J / k} \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

Dans ces expériences, on a réussi de confirmer l'irréversibilité par le calcul de l'entropie créé.

III.7. Exercices d'application

Exercices 1 :

1. Un solide de masse m_1 , de chaleur massique à pression constante C_{p1} à la température T_1 est mis en contact thermique avec un corps de masse m_2 de chaleur massique C_{p2} à la température T_2 . Le système (Σ) formé par l'ensemble des deux corps est isolé.
 - a. Evaluer ΔS_1 et ΔS_2 , variations d'entropie du système (Σ_1) constitué par le premier corps et du système (Σ_2) constitué par le deuxième corps. En déduire ΔS , variation d'entropie du système (Σ) . Application numérique :
 $M_1 = 500\text{g}$, $C_{p1} = 900\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $M_2 = 600\text{g}$, $C_{p2} = 380\text{J.kg}^{-1}$, $T_1 = 27^\circ\text{C}$, $T_2 = 60^\circ\text{C}$
 Conclusion.
 - b. Examiner le cas où $M_1 = M_2$, $C_{p1} = C_{p2}$
2. Un morceau de glace de masse $M_g = 200\text{g}$, pris à 0°C est plongé dans un récipient contenant 1l d'eau à 18°C . L'ensemble est isolé, la capacité calorifique du récipient est négligeable et la pression est constante.
 Quelle est la variation d'entropie du mélange sachant que la glace a entièrement fondu ?
 On donne : $C_{pe} = 4.2\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $L_g = 334\text{kJ.kg}^{-1}$
3. Un récipient est divisé en deux compartiments A et B de volumes V_1 et V_2 par une cloison. A contient n_1 moles d'un gaz parfait dans l'état (P_1, V_1) . B contient n_2 moles d'un gaz parfait dans l'état (P_2, V_2) . Les parois du récipient sont indéformables et parfaitement calorifugées. On perce un petit trou dans la cloison. Calculez ΔS , variation d'entropie du mélange de gaz supposé idéal, dans les deux cas suivants :
 - a. La cloison est imperméable à la chaleur ; $T_1 = 27^\circ\text{C}$, $V_1 = 5\text{l}$, $n_1 = 0.2$ mole de H_2 , $T_2 = 600^\circ\text{C}$, $V_2 = 15\text{l}$, $n_2 = 0.5$ mole de O_2
 - b. La cloison est diatherme : $V_1 = 2\text{l}$, $V_2 = 4\text{l}$, $n_1 = 0.2$ mole de O_2 , $n_2 = 0.4$ mole de N_2 .
 Que vaudrait ΔS si les gaz qui diffusent étaient identiques ?

Solution :

1.

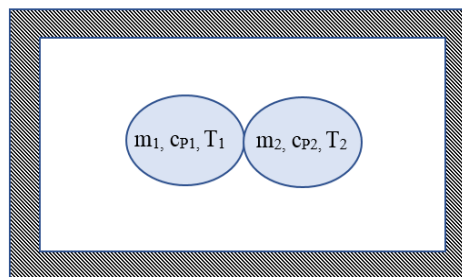


Figure III.7

a)

$$(\text{Système isolé}) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{l} Q_{\text{Totale}} = Q_1 + Q_2 = 0 \\ S_{\text{échangé du système global}} = 0 \\ \Delta S_{\text{système isolé}} = S_{\text{créé du système global}} \end{array} \right) \quad (\text{III.25})$$

D'après l'identité de thermodynamique suivante :

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (\text{III.26})$$

L'entropie globale du système composé des deux solides est comme suit :

$$dS_{\text{Totale}} = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{dU_1}{T} + \frac{P}{T}dV_1 \right) + \left(\frac{dU_2}{T} + \frac{P}{T}dV_2 \right) \quad (\text{III.27})$$

$$= (\delta S_{\text{échangé1}} + \delta S_{\text{créé1}}) + (\delta S_{\text{échangé2}} + \delta S_{\text{créé2}})$$

$$(\text{Les deux solides sont indéformables}) \Rightarrow (dV_1 = dV_2 = 0) \quad (\text{III.28})$$

$$dS_{\text{Totale}} = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T} + \frac{dU_2}{T} \quad (\text{III.29})$$

En appliquant le premier principe de la thermodynamique :

$$(dV_1 = dV_2 = 0 \Rightarrow \delta W_1 = \delta W_2 = 0) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{l} \delta Q_1 = M_1 C_{p1} dT \\ \delta Q_2 = M_2 C_{p2} dT \end{array} \right) \quad (\text{III.30})$$

D'où :

$$\Delta S_{\text{Totale du système}} = \int_{T_1}^{T_E} \frac{\delta Q_1}{T} + \int_{T_2}^{T_E} \frac{\delta Q_2}{T} = \int_{T_1}^{T_E} \frac{M_1 C_{p1} dT}{T} + \int_{T_2}^{T_E} \frac{M_2 C_{p2} dT}{T} = M_1 C_{p1} \ln \frac{T_E}{T_1} + M_2 C_{p2} \ln \frac{T_E}{T_2} \quad (\text{III.31})$$

$$\text{A.N: } \Delta S_{\text{Totale du système}} = 0.62$$

Le calcul de la température d'équilibre T_E :

$$M_1 C_{p1} (T_E - T_1) + M_2 C_{p2} (T_E - T_2) = 0$$

$$T_E = \frac{M_1 C_{p1} T_1 + M_2 C_{p2} T_2}{M_1 C_{p1} + M_2 C_{p2}} = \frac{0.5 \times 900 \times 300 + 0.6 \times 380 \times 333}{0.5 \times 900 + 0.6 \times 380} = 311\text{K} \quad (\text{III.32})$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} dS_{\text{système isolé}} &= \delta S_{\text{échangé du système}} + \delta S_{\text{créé du système}} \\ &= \underbrace{\left(\delta S_{\text{échangé1}} + \delta S_{\text{échangé2}} \right)}_{=0} + \left(\delta S_{\text{créé1}} + \delta S_{\text{créé2}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

$$S_{\text{échangé}} = 0 \Rightarrow S_{\text{créé}} = \Delta S_{\text{Total}} = M_1 C_{p1} \ln \frac{T_E}{T_1} + M_2 C_{p2} \ln \frac{T_E}{T_2} \neq 0 \quad (\text{III.34})$$

$$\left(S_{\text{créé du système}} \neq 0 \right) \Leftrightarrow (\text{Transformation irréversible})$$

b) Si $M_1 = M_2 = M$ et $C_{p1} = C_{p2} = C_p$:

$$T_E = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{système}} = MC_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \quad (\text{III.35})$$

2. Température d'équilibre :

$$\begin{aligned} M_e C_{pe} (T_e - T_1) + M_g L_F + m_g C_{pe} (T_e - T_F) &= 0 \\ T_E &= \frac{\rho_e V_e C_{pe} T_1 + M_g C_{pe} T_F - M_g L_F}{C_{pe} (M_e + M_g)} \\ T_E &= \frac{1 \times 1 \times 4.2 \times 10^3 \times 291 + 0.2 \times 4.2 \times 10^3 \times 273 - 0.2 \times 334 \times 10^3}{4.2 \times 10^3 \times (1 + 0.2)} = 275 \text{ K} \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

$$\Delta S_F = \frac{M_g L_F}{T_F} = 244.7 \text{ J/K} \quad (\text{III.37})$$

Variation d'entropie d'échauffement de la température de fusion jusqu'à la température d'équilibre :

$$\Delta S_{\text{Echauffement}} = M_g C_{pe} \ln \frac{T_E}{T_F} = 0.2 \times 4.2 \times 10^3 \times \ln \frac{275}{273} = 6.13 \text{ J/K} \quad (\text{III.38})$$

Variation d'entropie totale :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{M_g L_F}{T_F} + M_g C_{pe} \ln \frac{T_E}{T_F} + M_e C_{pe} \ln \frac{T_E}{T_1} \\ \Delta S &= \frac{0.2 \times 334 \times 10^3}{273} + 0.2 \times 4.2 \times 10^3 \times \ln \frac{275}{273} + 1 \times 4.2 \times 10^3 \times \ln \frac{275}{291} \\ \Delta S &= 244 + 6.13 - 237 = 12.6 \text{ J/K} \end{aligned} \quad (\text{III.39})$$

3. Système isolé : $\Delta U = 0$

Température des gaz à l'équilibre :

$$n_1 C_{v1} (T_E - T_1) + n_2 C_{v2} (T_E - T_2) = 0 \quad (\text{III.40})$$

$$T_E = \frac{n_1 C_{v1} T_1 + n_2 C_{v2} T_2}{n_1 C_{v1} + n_2 C_{v2}} = \frac{0.2 \times \frac{3}{2} \times 300 + 0.5 \times \frac{5}{2} \times 873}{0.2 \times \frac{3}{2} + 0.5 \times \frac{5}{2}} = 762 \text{ K} \quad (\text{III.41})$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (\text{III.42})$$

$$\begin{aligned}
dS_1 &= \frac{\delta Q}{T} = n_1 C_{v1} \frac{dT}{T} + l \frac{dV}{T} = n_1 C_{v1} \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} = n_1 C_{v1} \frac{dT}{T} + n_1 R \frac{dV}{V} \\
\Delta S_1 &= \int_{T_1}^{T_E} n_1 C_{v1} \frac{dT}{T} + n_1 R \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = n_1 C_{v1} \ln \frac{T_E}{T_1} + n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} = 4.6 \text{ J/K} \\
\Delta S_2 &= \int_{T_2}^{T_E} n_2 C_{v2} \frac{dT}{T} + n_2 R \int_{V_2}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = n_2 C_{v2} \ln \frac{T_E}{T_2} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -0.2 \text{ J/K} \\
\Delta S &= 4.4 \text{ J/K}
\end{aligned} \tag{III.43}$$

avec :

$$C_{v1} = \frac{3R}{2} \quad \text{et} \quad C_{v2} = \frac{5R}{2} \tag{III.44}$$

$$C_{p1} = C_{p2} \quad \text{et} \quad n_1 = n_2 \quad T_E = \frac{T_1 + T_2}{2} \tag{III.45}$$

c) Paroi diatherme : Une paroi séparant deux milieux est dite diathermane lorsqu'elle permet l'échange de chaleur entre ces deux milieux $T_{i1} = T_{i2} = T_0$

$$\begin{cases} P_{i1} V_1 = n_1 R T_{i1} \\ P_{i2} V_2 = n_2 R T_{i2} \end{cases} \quad \text{avec} \quad T_{i1} = T_{i2} = T_0, \quad V_2 = 2V_1, \quad n_2 = 2n_1 \quad \text{d'où} \quad P_{i1} = P_{i2} = P_0 \tag{III.46}$$

$$n_1 C_{v1} (T_E - T_{i1}) + n_2 C_{v2} (T_E - T_{i2}) = 0 \quad \text{avec} \quad C_{v1} = C_{v2} = \frac{5R}{2}$$

$$T_E = T_0$$

$$\begin{aligned}
\Delta S_1 &= \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} = 2.3 \text{ J/K} \\
\Delta S_2 &= n_2 R \int_{V_2}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = 1.19 \text{ J/K} \\
\Delta S &= n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = 3.49 \text{ J/K}
\end{aligned} \tag{III.47}$$

Si les gaz étaient identiques, on a $\Delta S = 0$ où le système était en équilibre thermodynamique (même pression, même température et même concentration dans chacun des deux compartiments).

Exercices 2 :

- 1- Ecrire la différentielle de l'énergie interne $dU(T,V)$ en fonction des variables indépendantes T et V .
- 2- A partir de dU et de l'expression $\delta Q = dU - \delta W$, donner dS pour un gaz parfait en fonction des variables T et V et des dérivées partielles de l'énergie interne U du gaz.
- 3- En déduire que $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$. Conclusion

Solution :

1- La différentielle de $U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{III.48})$$

$$2- \quad \delta Q = dU - \delta W \quad \text{et} \quad \delta W = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV \quad (\text{III.49})$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{nR}{V} \right] dV \quad (\text{III.50})$$

3- dS est une différentielle totale exacte, donc on a l'égalité des dérivées croisées

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{nR}{V} \right] \\ \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Rightarrow \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0} \end{aligned} \quad (\text{III.51})$$

Conclusion

U est indépendante de V , donc elle dépend uniquement de T pour un gaz parfait.

Exercices 3 :

Un gaz parfait décrit le cycle ABCD constitué des transformations suivantes :

AB : Compression isotherme.

BC : chauffage isochore jusqu'à la température T_0 .

CD : détente isotherme.

DA : refroidissement isochore jusqu'à la température T_A .

1- Représenter le cycle sur le diagramme de Clapeyron.

2- Exprimer les travaux et les quantités de chaleur échangées par le gaz au cours des quatre transformations en fonction de P_A , V_A , V_B , n , T_C , C_V et R .

3- Calculer le travail total W_{Cycle} échangé au cours du cycle. S'agit-il d'un cycle moteur ou d'un cycle réfrigérateur ?

4- Donner l'expression du rendement de la machine.

Données :

$$P_A = 10^5 \text{ Pa}; \quad V_A = 1.40 \text{ m}^3; \quad V_B = 0.38 \text{ m}^3; \quad n = 64 \text{ moles}; \quad T_C = 270 \text{ K}; \quad C_V = 20.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Solution :

1- Le cycle :

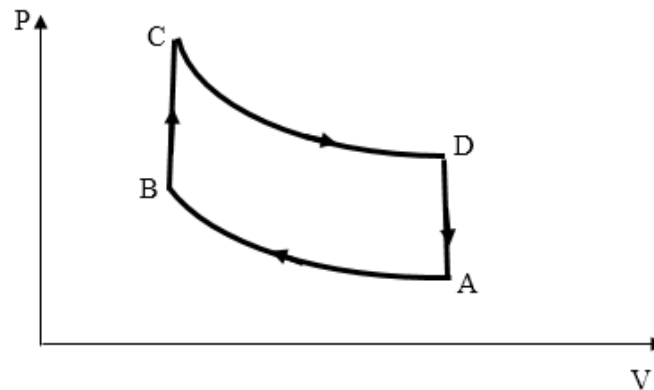


Figure III.8

2- Le calcul de W et Q

$$W_{AB} = - \int_A^B P dV = P_A V_A \ln \frac{V_A}{V_B} \Rightarrow Q_{AB} = - P_A V_A \ln \frac{V_A}{V_B} \quad (\text{III.52})$$

$$W_{BC} = 0 \Rightarrow Q_{BC} = nC_V \left(T_C - \frac{P_A V_A}{nR} \right) \quad (\text{III.53})$$

$$W_{CD} = nRT_C \ln \frac{V_B}{V_C} \Rightarrow Q_{CD} = -nRT_C \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (\text{III.54})$$

$$W_{DA} = 0 \Rightarrow Q_{DA} = nC_V \left(\frac{P_A V_A}{nR} - T_C \right) \quad (\text{III.55})$$

A.N :

$$T_A = 263,23 \text{ K}$$

$$W_{AB} = 182.56 \text{ KJ}$$

$$Q_{AB} = -182.56 \text{ KJ}$$

$$Q_{BC} = 3.6 \text{ KJ}$$

$$W_{CD} = -187.26 \text{ KJ}$$

$$Q_{CD} = 187.26 \text{ KJ}$$

$$Q_{DA} = -3.6 \text{ KJ}$$

3-

$$W_{\text{Cycle}} = \Sigma W = -4.7 \text{ KJ} < 0 \Rightarrow \text{Cycle moteur} \quad (\text{III.56})$$

4-

$$\eta = \frac{|W_{\text{Cycle}}|}{Q_{\text{reque}}} = \frac{4.7}{3.6 + 187.26} = 2.46 \% \quad (\text{III.57})$$

III.8. Fonctions thermodynamiques :

a) L'enthalpie H

Lors d'une transformation élémentaire, le premier principe donne :

$$dU = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q \quad (\text{III.58})$$

On pose :

$$P_{\text{ext}} = P \quad (\text{III.59})$$

On voit donc que :

$$d(U + PV) = \delta Q \quad (\text{III.60})$$

Ce qui fait apparaître une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie :

$$H = U + PV \quad (\text{III.61})$$

Dans le cas d'une transformation isobare :

$$dH = \delta Q \quad (\text{III.62})$$

b) Energie libre

Considérons une transformation élémentaire réversible, en notant que :

$$U = F + TS \quad (\text{III.63})$$

$$dU = -p dV + T dS = d(F + TS) = dF + T dS + S dT \quad (\text{III.64})$$

$$dF = -p dV - S dT \quad (\text{III.65})$$

F apparaît ainsi comme une fonction de V et T :

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{et} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (\text{III.66})$$

On appelle énergie libre d'un système, la fonction d'état définie par :

$$F = U - TS \quad (\text{III.67})$$

c) Enthalpie libre

On appelle enthalpie libre d'un système la fonction d'état G définie par :

$$G = H - TS \quad (\text{III.68})$$

Lors d'une transformation :

$$dG = V dP - S dT \quad (\text{III.69})$$

Pour toute transformation élémentaire réversible, isotherme et isobare :

$$dG = 0 \quad (\text{III.70})$$

IV. *Rappel sur les machines thermiques :*

Une machine thermodynamique est un système fonctionnant grâce à un fluide auquel on fait subir des transformations cycliques au cours desquelles il y a un échange d'énergie avec le milieu extérieur. Le milieu extérieur est constitué de n sources de chaleurs (idéalement n

thermostats) échangeant de la chaleur avec le fluide et d'un système mécanique échangeant du travail avec le fluide.

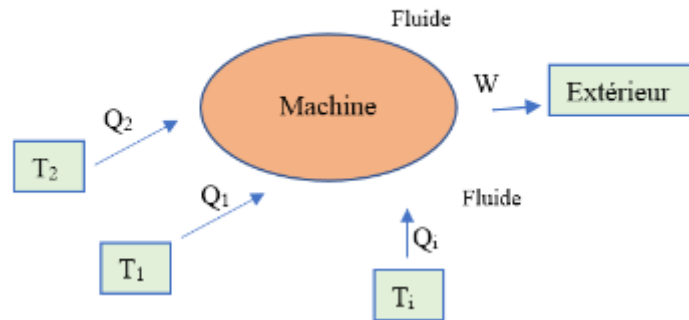


Figure IV.1

$$(W > 0) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{la machine reçoit du travail} \\ \text{de l'extérieur} \end{array} \right) \Leftrightarrow (\text{Système récepteur})$$

$$(W < 0) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{la machine donne du travail} \\ \text{à l'extérieur} \end{array} \right) \Leftrightarrow (\text{Moteur})$$

IV.1. Grandeurs thermodynamiques :

Mise en équation le fonctionnement d'une machine :

$$(\text{Dans le cas d'un cycle}) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{l} U_i = U_f \Rightarrow \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \\ S_i = S_f \Rightarrow \Delta S_{\text{cycle}} = 0 \end{array} \right) \quad (\text{IV.1})$$

$$\Delta U = W + \sum_i Q_i$$

$$\Delta S = S_{\text{échangé}} + S_{\text{créé}}$$

$$S_{\text{échangé}} = \sum \frac{Q_i}{T_i} \quad (\text{IV.2})$$

IV.2. Machine thermique monotherme:

Ce moteur se caractérise par un seul thermostat ($i=1$). La mise en équation de cette machine est comme suit :

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\Delta S = 0 \Rightarrow S_{\text{échangé}} + S_{\text{créé}} = 0 \Rightarrow S_{\text{échangé}} = -S_{\text{créé}}, \quad S_{\text{créé}} > 0$$

$$S_{\text{échangé}} = \frac{Q}{T} \Rightarrow S_{\text{créé}} = -\frac{Q}{T} \Rightarrow \boxed{\frac{Q}{T} \leq 0 \Rightarrow W \geq 0} \quad (\text{IV.3})$$

$$(W \geq 0) \Rightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Le travail se fait de l'extérieur} \\ \text{vers la machine} \end{array} \right) \Rightarrow \left(\begin{array}{c} \text{La machine monotherme est} \\ \text{un système récepteur} \end{array} \right)$$

IV.3. Machine thermique ditherme :

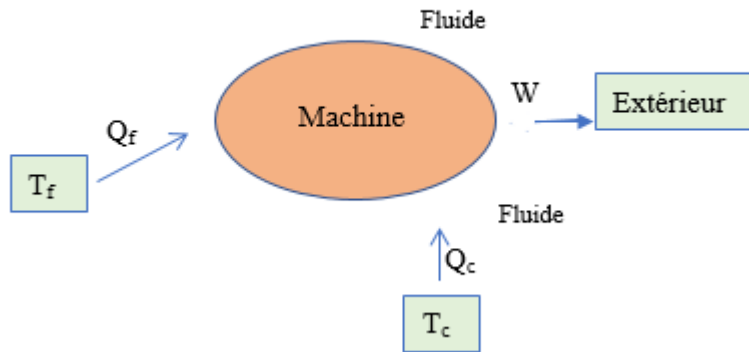


Figure IV.2

a) Inégalité de Clausius :

$$\Delta U_{\text{Cycle}} = 0 \Rightarrow Q_f + W + Q_c = 0 \Rightarrow Q_f + Q_c = -W$$

$$\Delta S_{\text{Cycle}} = S_{\text{créé}} + S_{\text{échangé}} = 0 \text{ avec } S_{\text{créé}} \geq 0 \Rightarrow S_{\text{échangé}} \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \quad (\text{IV.4})$$

$$\boxed{\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \Rightarrow \text{Inégalité de Clausius}} \quad (\text{IV.5})$$

b) Diagramme de Ravau

$$W = 0 \Rightarrow Q_f + Q_c = 0 \Rightarrow Q_f = -Q_c \quad (\text{IV.6})$$

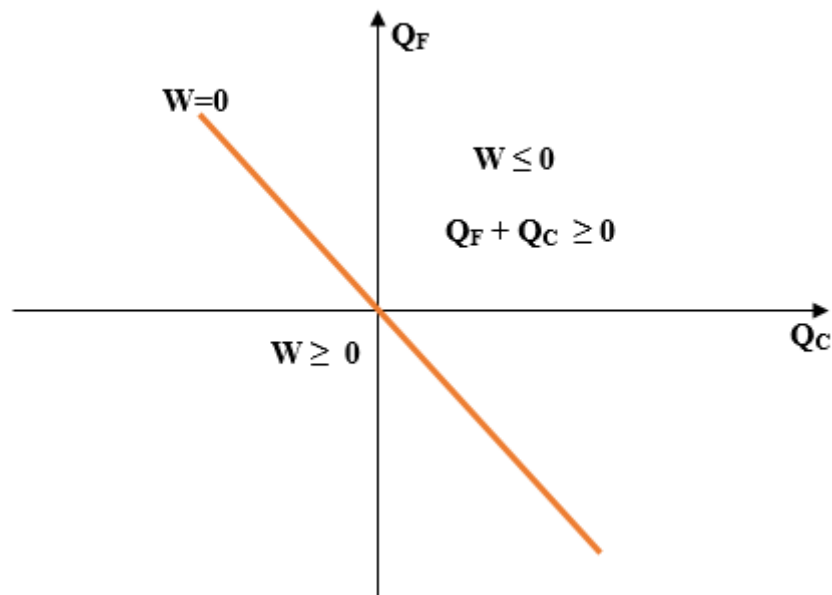


Figure IV.3

$$\left(\begin{array}{c} \text{Pour que la machine} \\ \text{puisse exister} \end{array} \right) \Leftrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{Il faut que l'entropie créée par} \\ \text{le cycle soit positif} \end{array} \right) \Leftrightarrow \left(\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \right)$$

$$(\text{cycle réversible}) \Leftrightarrow (\text{Entropie créée est nul}) \Leftrightarrow \left(\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0 \right)$$

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0 \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} = -\frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow Q_f = -\frac{T_f}{T_c} Q_c \quad (\text{IV.7})$$

Comme $\frac{T_f}{T_c} < 1$, la position du graphe correspondant à $\Delta S_{\text{créé}} = 0$ dans le diagramme de

Ravau est comme suit :

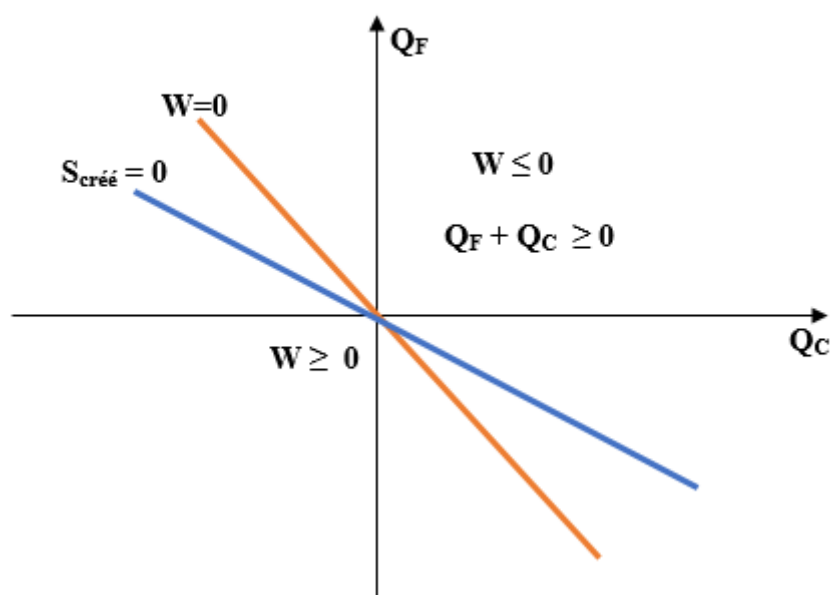


Figure IV.4

La pente de la droite $\Delta S_{\text{créé}} = 0$ est plus douce que celle associée à $W = 0$.

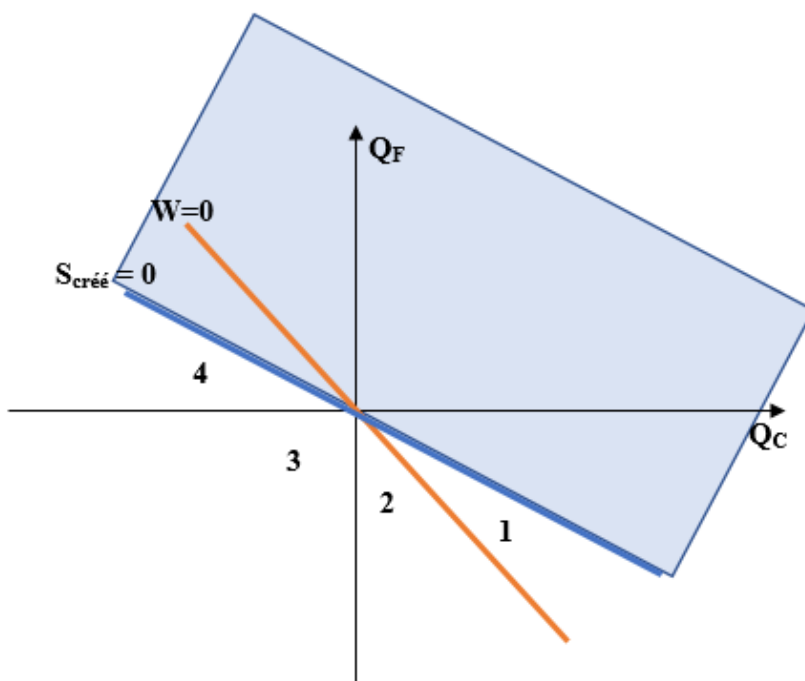


Figure IV.5

Le domaine coloré sur la figure 22 représente le domaine où : $\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} > 0 \Rightarrow S_{\text{créé}} < 0$.

Dans ce cas, physiquement, ce domaine n'existe pas. Il reste les quatre domaines numérotés à discuter.

Zone 1 : $W < 0$, $Q_F < 0$, $Q_C > 0$

Dans ce cas, cette machine prend de l'énergie de la source chaude et elle la cède à la source froide en fournissant au même temps du travail au milieu extérieur. Ce cas correspond parfaitement aux moteurs.

Zone 2 : $W > 0$, $Q_F < 0$, $Q_C > 0$

La machine consomme du travail en prenant de la chaleur à la source chaude et en en cédant à la source froide. Ces machines sont peu intéressantes car on peut obtenir la même chose sans consommer de travail.

Zone 3 : $W > 0$, $Q_F < 0$, $Q_C < 0$

La machine consomme du travail et cède de l'énergie aux deux sources chaude et froide. Donc, on n'a pas besoin d'une machine pour faire ça. Ça n'a aucun intérêt d'un point de vue thermodynamique.

Zone 4 : $W > 0$, $Q_F > 0$, $Q_C < 0$

La machine consomme du travail pour faire un transfert d'énergie du thermostat froid vers le thermostat chaud, ce qui est contre la nature. Ce cas correspond parfaitement à un réfrigérateur, climatiseur ou pompe à chaleur.

IV.4. Théorème de Carnot

Tous les moteurs réversibles fonctionnant entre deux sources de chaleur données ont le même rendement.

Aucun moteur thermique cyclique n'a un rendement plus élevé qu'un moteur réversible fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur.

IV.4.1. Les moteurs

Les moteurs sont caractérisés par un rendement η donné par :

$$\eta = \frac{\text{énergie recherchée}}{\text{énergie payée}} = \frac{-w}{Q_c}, \quad 0 < \eta < 1 \quad (\text{IV.8})$$

$$\eta = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

D'après l'égalité de Clausius :

$$\frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_F}{T_C} \Rightarrow \eta \leq 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad (\text{IV.9})$$

Si le cycle est réversible, le rendement devient celui de Carnot.

IV.4.2. Les récepteurs

Les récepteurs (réfrigérateur, climatiseur et pompe à chaleur) sont caractérisés par l'efficacité (coefficient de performance) qui peut être supérieur à 1.

$$e = \frac{\text{énergie recherchée}}{\text{énergie payée}}, \quad e > 0 \quad (\text{IV.10})$$

Climatisation :

$$e = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{-Q_F - Q_C} = \frac{1}{-1 - \frac{Q_C}{Q_F}} \quad (\text{IV.11})$$

$$\frac{Q_C}{Q_F} \leq -\frac{T_C}{T_F} \Rightarrow \boxed{e \leq \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1}} \quad (\text{IV.12})$$

Pompe à chaleur :

$$e = \frac{-Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_F + Q_C} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}} \quad (\text{IV.13})$$

$$\frac{Q_C}{Q_F} \leq -\frac{T_C}{T_F} \Rightarrow \boxed{e \leq \frac{1}{1 - \frac{T_C}{T_F}}} \quad (\text{IV.14})$$

IV.5. Bilan énergétique

Les machines fonctionnent par cycle. En appliquant le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = w_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 \quad (\text{IV.15})$$

En appliquant le deuxième principe de la thermodynamique :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = S_{\text{échangé avec l'extérieur}} + S_{\text{créé}} = 0 \quad (\text{IV.16})$$

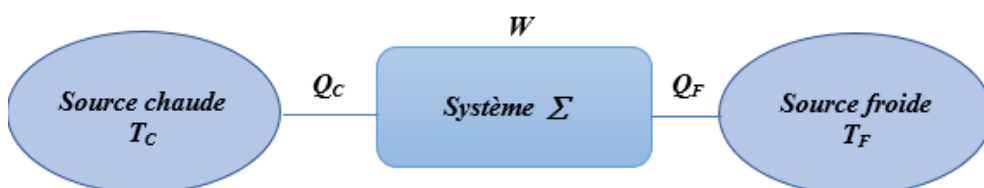


Figure IV.6

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} + S_{\text{créé}} = 0 \quad (\text{IV.17})$$

Si la transformation est réversible :

$$S_{\text{créé}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{cycle}} = \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \quad (\text{IV.18})$$

Pour un système réel :

$$S_{\text{créé}} > 0 \Rightarrow \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} < 0 \quad (\text{IV.19})$$

Diagramme de Clapeyron (P ,V) :

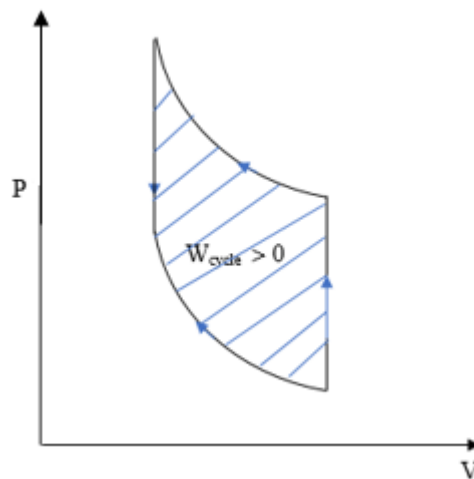


Figure IV.7

Le cycle présenté dans la figure 24 est décrit dans le sens trigonométrique $\Rightarrow w_{\text{cycle}} > 0$, donc c'est un récepteur

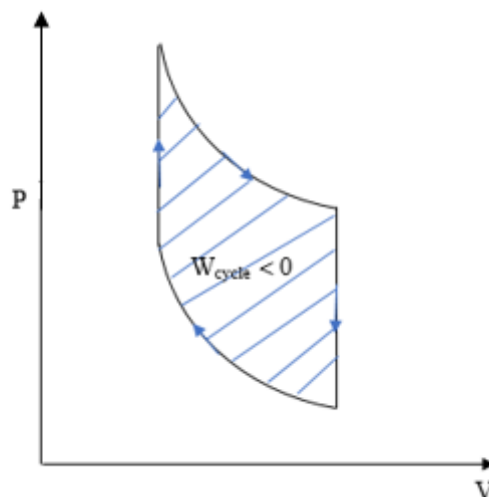


Figure IV.8

Le sens du cycle de la figure 25 est contraire au sens trigonométrique $\Rightarrow w_{\text{cycle}} < 0$. Dans ce cas, le système fournit un travail à l'extérieur donc il s'agit d'un moteur

IV.6. Exercices sur les machines thermiques :

Exercices 1 :

Au cours d'un cycle, une machine thermique échange :

- Une quantité de chaleur Q_2 avec une source chaude à la température $T_2 = 600^\circ\text{C}$.
- Une quantité de chaleur Q_1 avec une source froide à la température T_1
- Un travail W avec le milieu extérieur.

Les cycles suivants sont -ils possibles ?

- a. $Q_1 = -60\text{kJ}$; $Q_2 = -150\text{kJ}$; $W = -210\text{kJ}$; $T_2 = 1200\text{K}$; $T_1 = 300\text{K}$
- b. $Q_1 = -60\text{kJ}$; $Q_2 = 150\text{kJ}$; $W = -90\text{kJ}$; $T_2 = 650\text{K}$; $T_1 = 300\text{K}$
- c. $Q_1 = 150\text{kJ}$; $Q_2 = -180\text{kJ}$; $W = 30\text{kJ}$; $T_2 = 27^\circ\text{C}$; $T_1 = -20^\circ\text{C}$

2. Une pompe à chaleur fonctionnant entre $T_1 = -5^\circ\text{C}$ et $T_2 = 20^\circ\text{C}$ peut -elle avoir un coefficient d'efficacité $\eta = 15$?

Solution :

1. On doit vérifier :

Le premier principe pour un cycle : $(\Delta U = 0) \Leftrightarrow (W + Q_1 + Q_2 = 0)$

Le deuxième principe : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

- a. $(Q_1 + W + Q_2 = -60 - 150 - 210 \neq 0) \Leftrightarrow$ (Le premier principe n'est pas vérifié)
- b. $\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.43 > 0 \right) \Leftrightarrow$ (Le deuxième principe n'est pas vérifié)
- c. $\left(\begin{array}{l} \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = -0.21 \leq 0 \\ W + Q_1 + Q_2 = 0 \end{array} \right) \Leftrightarrow$ (Les deux principes sont vérifiés et qui correspond le cas d'une machine frigorifique)

2. Le rendement η doit être inférieur ou égale à η_{Carnot}

$$\eta_{\text{Carnot}} = \left| \frac{Q_2}{W} \right| = \frac{-Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = 11.72 < 15 \quad (\text{IV.20})$$

Non, la pompe ne peut pas avoir un coefficient d'efficacité $\eta = 15$ car dans ce cas $\eta > \eta_{\text{Carnot}}$

Exercices 2 :

1. Dans une machine frigorifique, le système que l'on assimilera à un gaz parfait dont le rapport est-constant, décrit un cycle de Carnot. Au cours d'un cycle le gaz échange une quantité de chaleur Q_1

avec la source chaude à la température $T_1=27^\circ\text{C}$, une quantité de chaleur Q_2 avec la source froide à la température $T_2=0^\circ\text{C}$ et un travail W avec le milieu extérieur.

a- Représenter le cycle dans le diagramme (P,V) puis (T,S).

b- Exprimer en fonction de T_1 , T_2 et de Q_2 le travail théorique W reçu par le gaz au Cours d'un cycle.

2. Du fait de l'irréversibilité de la machine, le rapport $\left| \frac{Q_2}{Q_1} \right|$ est égal à $0.8 \frac{T_2}{T_1}$.

a- Exprimer W' , travail reçu, en fonction de T_1 , T_2 et de Q_2 .

b- Quel travail faut-il fournir pour congeler 0.5 l d'eau prise à 0°C ? (on donne la chaleur latente de congélation de l'eau: $L=334 \text{ kJ/kg}$).

3. Exprimer en fonction de T_1 et T_2 puis calculer le coefficient d'efficacité de la machine dans les deux cas. Conclusion ?

Solution :

a) Machine frigorifique de Carnot :

AB : compression adiabatique (isentropique) amenant le système de T_1 à T_2 .

BC: compression isotherme ($T = T_2$), le système reçoit la quantité de chaleur $Q_2 > 0$ de la source chaude.

CD : détente adiabatique (isentropique) ramenant le système de T_2 à T_1

DA : détente isotherme ($T = T_1$), le système reçoit la quantité de chaleur $Q_1 < 0$ de la source froide.

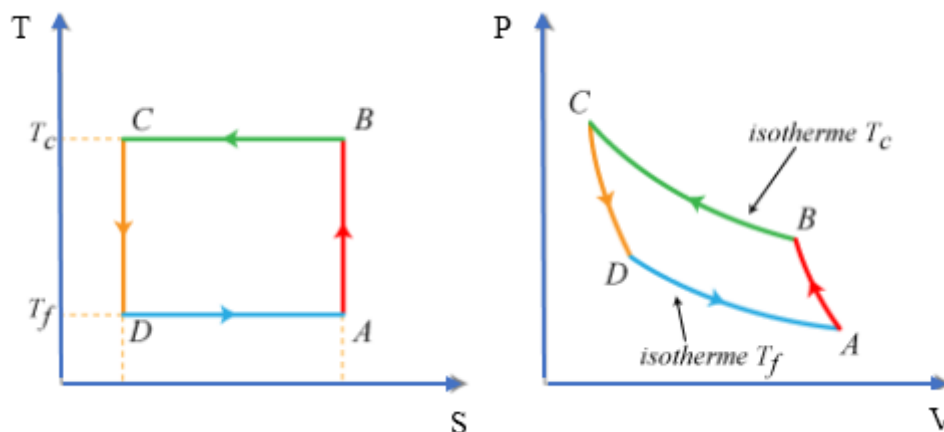


Figure IV.9

b) Calcul du travail W

$$(\text{Machine thermique}) \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \Delta U_{\text{Cycle}} = 0 \\ \Delta S_{\text{Cycle}} = 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \text{machine frigorifique} \\ \text{de Carnot} \end{pmatrix} \Leftrightarrow (S_{\text{créé}} = 0) \Leftrightarrow \begin{pmatrix} W + Q_1 + Q_2 = 0 \\ S_{\text{échangé}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} W = -(Q_1 + Q_2) \\ \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \end{pmatrix} \Leftrightarrow W = -\left(-\frac{T_1}{T_2} Q_2 + Q_2\right) = Q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right)$$

$$\boxed{W = Q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right)} \quad (\text{IV.21})$$

2. Du fait de l'irréversibilité de la machine :

a)

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -0.8 \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow Q_1 = \frac{T_1}{0.8 \times T_2} Q_2 \Rightarrow \boxed{W' = Q_2 \left(\frac{T_1}{0.8 \times T_2} - 1\right)} \quad (\text{IV.22})$$

b)

$$Q_2 = \rho V L_{\text{fusion}} \Rightarrow \boxed{W' = \rho V L_{\text{fusion}} \left(\frac{T_1}{0.8 \times T_2} - 1\right)} \quad \text{avec } T_1 = 300\text{K et } T_2 = 273\text{K} \quad (\text{IV.23})$$

3. Le calcul de l'efficacité de la machine :

$$e_{\text{réversible}} = \frac{Q_2}{W} \Rightarrow e = \frac{Q_2}{Q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right)} = \frac{1}{\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right)} \quad (\text{IV.24})$$

$$e_{\text{réversible}} = \frac{1}{\left(\frac{300}{273} - 1\right)} = 10$$

$$e = \frac{Q_2}{W} \Rightarrow e = \frac{Q_2}{Q_2 \left(\frac{T_1}{0.8 \times T_2} - 1 \right)} = \frac{1}{\left(\frac{T_1}{0.8 \times T_2} - 1 \right)} \quad (\text{IV.25})$$

$$e_{\text{irréversible}} = \frac{1}{\left(\frac{300}{0.8 \times 273} - 1 \right)} = 2.67$$

$$\boxed{e_{\text{irréversible}} < e_{\text{réversible}}} \quad (\text{IV.26})$$

Le résultat satisfait le théorème de Carnot

Exercices 3:

Dans un moteur thermique le système que l'on assimilera à n moles de gaz parfait dont le rapport γ est constant décrit le cycle d'Ericsson suivant :

- Transformation isotherme AB à la température T_2 de $P_A = P_1$ jusqu'à $P_B = P_2$, $P_2 > P_1$
 - Transformation isobare BC de la température $T_B = T_2$ à $T_C = T_1$; $T_1 > T_2$
 - Transformation isotherme CD jusqu'à $P_D = P_1$
 - Transformation isobare DA
1. Représenter le cycle dans le diagramme (P, V) puis dans le diagramme (T, S) en précisant le sens de parcours.
 2. Evaluer le travail échangé avec le milieu extérieur. Montrer qu'on le mettre sous la forme :

$$W = -nRT_1(1 - T_2 / T_1) \ln(P_2 / P_1)$$
 3. Evaluer le rendement du moteur
 4. En supposant que le moteur est muni d'un régénérateur si bien que l'énergie nécessaire au réchauffage isobare est entièrement récupérée au cours du refroidissement isobare, calculer les quantités de chaleur $Q_1 = Q_{CD}$ et $Q_2 = Q_{AB}$ échangées avec les sources de chaleur. En déduire le rendement du moteur et le comparer au rendement de Carnot

Solution :

1.

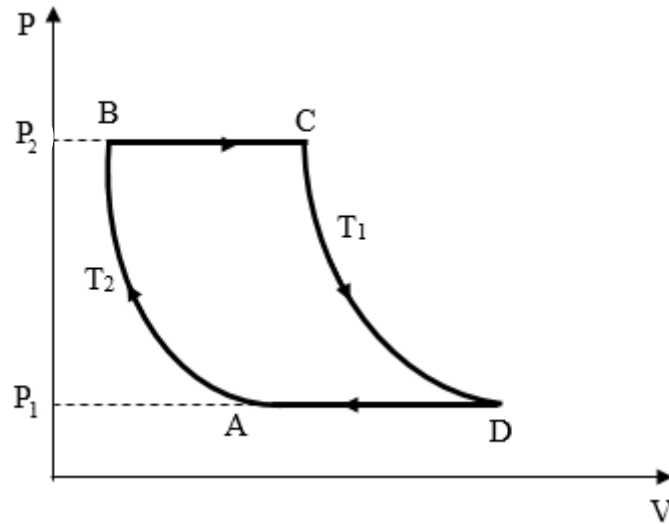


Figure IV.10 : Diagramme de Clapeyron (P,T)

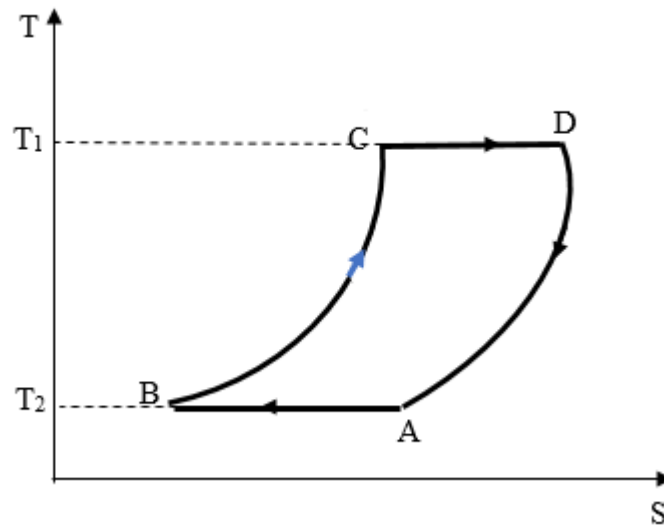


Figure IV.11 : Diagramme (T, S)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_p \frac{dT}{T} + h \frac{dP}{T} \quad (\text{IV.27})$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Transformation isobare} \\ P = C^{te} \end{array} \right) \Leftrightarrow \left(dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_p \frac{dT}{T} \Rightarrow S - S_0 = nC_p \ln \frac{T}{T_0} \right) \quad (\text{IV.28})$$

$$T = T_0 e^{-S_0/nC_p} e^{S/nC_p} \Rightarrow \boxed{T = C^{te} e^{S/nC_p}} \quad (\text{IV.29})$$

On conclut que l'allure de l'isobare dans le diagramme (T, S) est une exponentielle croissante.

2. Travail W :

Compression isotherme AB : $T = \text{Cte} = T_2$

$$\delta W = -PdV = -nRT_2 \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{A \rightarrow B} = -nRT_2 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (\text{IV.30})$$

$$P_A V_A = P_B V_B = nRT_2 \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_1}{P_2} \Leftrightarrow \boxed{W_{A \rightarrow B} = -nRT_2 \ln \frac{P_1}{P_2}} \quad (\text{IV.31})$$

Echauffement isobare BC : $P = P_2$

$$\delta W = -PdV = -P_2 dV \Rightarrow W_{B \rightarrow C} = -P_2 \int_{V_B}^{V_C} dV = -P_2 (V_C - V_B) \quad (\text{IV.32})$$

$$V_B = \frac{nRT_2}{P_2} \text{ et } V_C = \frac{nRT_1}{P_2} \Rightarrow \boxed{W_{B \rightarrow C} = -nR(T_1 - T_2)} \quad (\text{IV.33})$$

Détente isotherme CD : $T = T_1$

De même que pour W_{AB} :

$$\boxed{W_{C \rightarrow D} = -nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1}} \quad (\text{IV.34})$$

Refroidissement isobare DA : $P = P_1$

De même que pour W_{BC} :

$$\boxed{W_{D \rightarrow A} = -nR(T_2 - T_1)} \quad (\text{IV.35})$$

Le travail du cycle :

$$\begin{aligned} W_{\text{Total}} &= W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow D} + W_{D \rightarrow A} = -nRT_2 \ln \frac{P_1}{P_2} - nR(T_1 - T_2) - nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} - nR(T_2 - T_1) \\ W_{\text{Total}} &= nRT_2 \ln \frac{P_2}{P_1} - nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = -nRT_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned} \quad (\text{IV.36})$$

3. Evaluation du rendement :

D'après la définition du rendement d'un moteur :

$$\eta = \frac{-W}{Q_{\text{reque}}} \quad (\text{IV.37})$$

$$Q_{\text{reçue}} = Q_{\text{CD}} + Q_{\text{BC}} \quad \text{avec} \quad Q_{\text{CD}} = nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{et} \quad Q_{\text{BC}} = nC_p(T_1 - T_2) \quad (\text{IV.38})$$

$$\eta = \frac{nRT_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \ln \frac{P_2}{P_1}}{nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2)} = \frac{T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \ln \frac{P_2}{P_1}}{\ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)} < \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (\text{IV.39})$$

4.

Pour un gaz parfait :

$$dU = nC_v dT \quad (\text{IV.40})$$

La quantité de chaleur échangée avec la source chaude :

$$T = \text{Cte} \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow Q = -W \Rightarrow Q_{\text{CD}} = Q_1 = -W_{\text{CD}} = nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{IV.41})$$

$$\boxed{Q_1 = nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1}} \quad (\text{IV.42})$$

La quantité de chaleur échangée avec la source froide :

$$\boxed{Q_2 = -W_{\text{AB}} = nRT_2 \ln \frac{P_1}{P_2}} \quad (\text{IV.43})$$

Le calcul du rendement :

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{nRT_2 \ln \frac{P_1}{P_2}}{nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}} \quad (\text{IV.44})$$

Références

1. C. COULON, S. LE BOITEUX et P. SEGONDS THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE Cours et exercices avec solutions Edition DUNOD, 1997
2. H.B. Callen THERMODYNAMICS, Cours, Edition John Wiley and Sons, 1960
3. R. CLERAC, C. COULON, P. GOYER, S. LE BOITEUX et C. RIVENC THERMODYNAMICS, Cours et travaux dirigés de thermodynamique Université Bordeaux 1, 2003
4. O. PERROT, COURS DE THERMODYNAMIQUE I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011
5. C. LHUILLIER, J. ROUS, Introduction à la thermodynamique, Edition Dunod, 1994

Annexe 1

Sujet d'examen et solution

USHB-Faculté de physique

Jeudi 17/05/2018

Thermodynamique (L2)**Interrogation 2****Exercice 1 :**

On considère 1 kg d'air (considéré comme un gaz parfait), subissant un cycle de Carnot ABCDA : AB et CD isotherme et BC et DA adiabatiques réversibles. $A(P_A, T_A)$, $B(P_B, T_B)$, $C(P_C, T_C)$, $D(P_D, T_D)$.

La température au point A est $T_A = 300\text{K}$ et son volume est $V_A = 0.86\text{ m}^3$. les pressions aux points A, B et C sont respectivement $P_A = 1\text{ bar}$, $P_B = 3\text{bar}$ et $P_C = 9\text{bar}$.

On donne $C_p = 10^3\text{ JK}^{-1}\text{ kg}$ et $\gamma = 7/5$.

1-Remplir le tableau suivant :

Points	Pression P	Volume	Température
A			
B			
C			
D			

2- Représenter le cycle dans les diagrammes (P, V) et (T, S)

3-Calculer le rendement thermodynamique du cycle de deux manières :

- a- En faisant le bilan thermique du cycle
- b- A partir des températures extrêmes du cycle

Corrigé**Exercice 2 :**

Points	Pression P (Pa)	Volume V(m ³)	Température T(K)
A	10 ⁵	0.86	300
B	3 × 10 ⁵	0.29	300
C	9 × 10 ⁵	0.13	410
D	3 × 10 ⁵	0.39	413

Transformation isotherme AB : $T_A = T_B = 300 \text{ K}$

$$P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow V_B = \frac{P_A V_A}{P_B}$$

Transformation adiabatique BC :

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \Rightarrow V_C = V_B \left(\frac{P_B}{P_C} \right)^{1/\gamma}$$

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = T_B \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1}$$

Transformation isotherme CD :

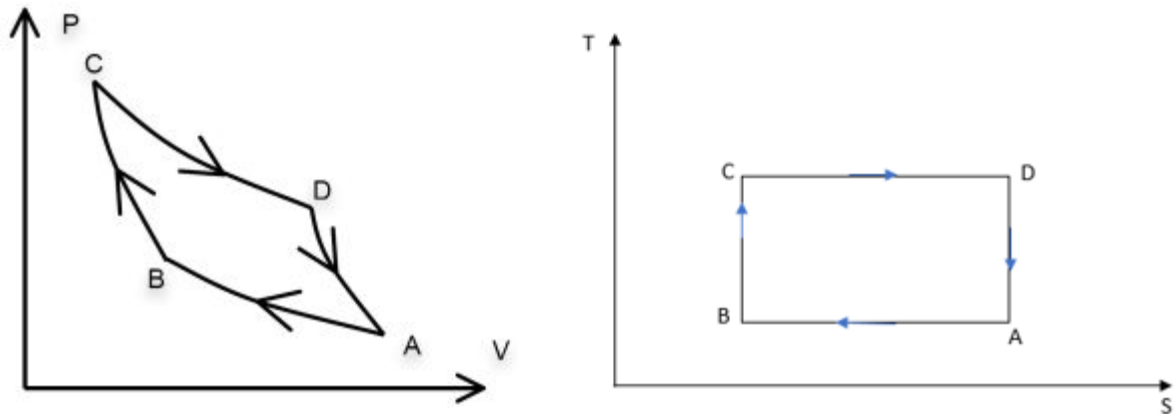
$$T_C = T_D \Rightarrow T_D = 413.53 \text{ K}$$

Transformation adiabatique DA :

$$T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \Rightarrow V_D = V_A \left(\frac{T_A}{T_D} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Transformation isotherme CD :

$$P_C V_C = P_D V_D \Rightarrow P_D = \frac{P_C V_C}{V_D}$$



3) Rendement à partir du bilan thermique :

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_1} \right| = -\frac{W}{Q_1}$$

Appliquant le premier principe pour un cycle :

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Avec $Q_1 = Q_{CD}$ et $Q_2 = Q_{AB}$, $T_2 = T_{AB} = 300 \text{ K}$, $T_1 = T_{CD} = 413 \text{ K}$

Transformation isotherme AB : $dU = \delta W + \delta Q = nC_v dT = 0$

$$Q_{AB} = -W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} nRT_2 \frac{dV}{V}$$

$$Q_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

De même sur l'isotherme CD :

$$Q_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\eta = 1 + \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_B}{V_A}}{\ln \frac{V_D}{V_C}} = 0.28$$

b) A partir des températures, pour un cycle de Carnot $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\eta = 1 - \frac{300}{413} = 0.27$$

USTHB/Faculté de physique

Mai 2018

L₂ Licence Physique
Examen de Thermodynamique

Exercice 1

On fait subir à une mole de gaz parfait les transformations réversibles suivantes :

A : état (1) -----état (2) : compression adiabatique.

B : état (2) -----état (3) : dilatation isobare.

C : état (1) -----état (2) : détente adiabatique.

D : état (1) -----état (2) : refroidissement isochore.

On définit $a = \frac{V_1}{V_2}$ et $b = \frac{V_4}{V_3}$

1/ Représenter sommairement le cycle sur un diagramme de Clapeyron

2/ Donner les expressions de la pression, du volume et de la température des états (2), (3) et (4) en fonction de P_1 , V_1 , T_1 , a et b et calculer numériquement ces valeurs.

3/ Calculer les travaux et quantités de chaleur échangés par le gaz au cours des 4 transformations.

Que passe-t-il si $b=a$?

4/ Calculer le rendement de ce cycle et comparer au rendement du cycle de Carnot fonctionnant entre T_1 et T_3 .

5/ Calculer la variation d'entropie pour chaque transformation. En déduire cette variation pour tout le cycle.

Données numériques : $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $P_1 = 1.0 \text{ bar}$, $a = 9$, $b = 3$, $\gamma = 1.4$

Exercice 2

I- Au cours d'une transformation élémentaire réversible, un système (Σ) reçoit une quantité de chaleur $\delta Q = nC_v dT + l dV$:

1- Donner la signification de C_v et de l

2- A partir des équations des deux principes, montrer que l s'exprime par : $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$

3- Construire la fonction $\psi(T, V)$ transformée de Legendre de la fonction $U(S, V)$

Quelle est cette nouvelle fonction ? puis donner sa forme différentielle. En déduire les relations de Max well correspondantes.

II-On considère une mole de gaz de Van der Waals d'équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

1-Donner l en fonction de P et V, puis montrer que C_v ne dépend pas de V.

2-On donne $C_v = \frac{5}{2} R$

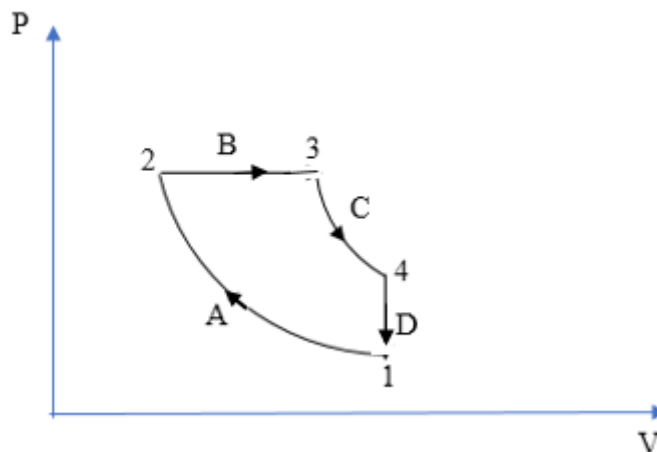
- Donner les expressions de l'énergie interne $U(T,V)$ et de l'entropie $S(T,V)$ qui correspondent à ce gaz.
- On fait subir à une mole de ce gaz une détente de Joule-Gay Lussac (détente dans le vide) de l'état $(P_1, V_1, T_1 = 293K)$ à l'état (P_2, V_2, T_2) avec $V_2 = 10V_1$.

Calculer T_2 .

A.N : $V_1 = 2.5l$, $a = 0.14 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$, $b = 3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Corrigé

1- Le cycle sur le diagramme de Clapeyron



Transformation A :

$$\boxed{V_2 = \frac{V_1}{a}}$$

$$PV^\gamma = \text{Cst} \Rightarrow P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = a^\gamma \Rightarrow \boxed{P_2 = P_1 a^\gamma}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{R} = \frac{P_1 V_1}{R} a^{\gamma-1} = T_1 a^{\gamma-1} \Rightarrow \boxed{T_2 = T_1 a^{\gamma-1}}$$

Transformation B :

$$\boxed{P_3 = P_2 = a^{\gamma} P_1}$$

$$\boxed{V_3 = \frac{V_4}{b} = \frac{V_1}{b}}$$

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{R} = \frac{a^{\gamma}}{b} T_1 \Rightarrow \boxed{T_3 = \frac{a^{\gamma}}{b} T_1}$$

Transformation C :

$$V_4 = V_1 \quad P_4 V_4^{\gamma} = P_3 V_3^{\gamma} \Rightarrow P_4 = P_3 \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma} = a^{\gamma} P_1 \left(\frac{V_1}{b V_1} \right)^{\gamma}$$

$$T_4 = \frac{P_4 V_4}{R} = \left(\frac{a}{b} \right)^{\gamma} T_1$$

$$\boxed{T_4 = T_1 \left(\frac{a}{b} \right)^{\gamma}}$$

A.N :

$$V_1 = \frac{RT_1}{P_1} = \frac{8.314 \times 300}{1 \times 10^5} = 24.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 24.94 \text{ l}$$

$V_2 = 2.77 \text{ l}$	$V_3 = 8.31 \text{ l}$	$V_4 = 24.94 \text{ l}$
$P_2 = 21.67 \text{ bar}$	$P_3 = 21.67 \text{ bar}$	$P_4 = 4.656 \text{ bar}$
$T_2 = 722.5 \text{ K}$	$T_3 = 2167 \text{ K}$	$T_4 = 1397 \text{ K}$

3/

Transformation A

$$Q_A = 0 \quad W_A = U_2 - U_1 = C_v (T_2 - T_1) = \frac{R}{\gamma - 1} (a^{\gamma-1} - 1) T_1 = 8.78 \text{ KJ}$$

Transformation B

$$W_A = -P_2 (V_3 - V_2) = -12 \text{ KJ}$$

$$Q_B = C_p (T_3 - T_2) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R (T_3 - T_2) = 42.05 \text{ KJ}$$

Transformation C

$$W_C = (U_4 - U_3) = C_v (T_4 - T_3) = \frac{R}{\gamma - 1} (T_4 - T_3) = -16.02 \text{ KJ}$$

$$Q_C = 0$$

Transformation D

$$Q_D = C_V (T_1 - T_4) = -22.79 \text{ KJ}$$

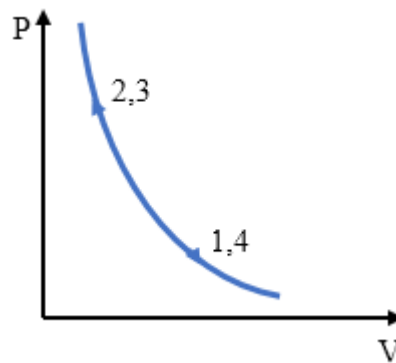
$$W_D = 0$$

Si $b = a$

Les états 2 et 3 seront identiques

Les états 1 et 4 seront identiques

Le schéma du cycle devient :



Donc, pour ce cycle, ni travail fourni ni chaleur échangée.

4/ Le rendement :

$$\eta = \frac{w_{\text{fourni}}}{Q_{\text{reçue}}} = \frac{-(w_A + w_B + w_C + w_D)}{Q_B} = 45.8 \%$$

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 0.862 = 86.2 \%$$

$$5/ \Delta S_B = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_3}{T_2} = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_3}{T_2} = 39 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_A = \Delta S_C = 0$$

$$\Delta S_D = C_V \ln \frac{T_1}{T_4} = \frac{R}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_4} = -39 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{Tout}} = 0$$

Exercice 2

I-1 C_v : Chaleur molaire à volume constant.

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

l : Coefficient calorimétrique [J/m^3], représente la proportionnalité de la chaleur avec le volume, ce qui peut s'identifier avec la chaleur latente.

2-

$$dU = \delta Q + \delta W = nC_v dT + l dV - PdV$$

D'où

$$dU = nC_v dT + (l - P) dV \Rightarrow n \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

et

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = n \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV \Rightarrow n \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_v - \frac{1}{T^2}$$

Par identification :

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

3-

$$U(S, V), \quad dU = T ds - PdV$$

$$\psi(T, V) = U - TS$$

$$d\psi(T, V) = dU - d(TS) = T ds - PdV - T ds - S dT$$

$$d\psi(T, V) = -PdV - S dT$$

$$\psi = F$$

Où F est l'énergie libre.

Relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v, \quad - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_v$$

II. De l'équation de Van Derwaals, on a : $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

1.

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{R}{V-b} = P + \frac{a}{V^2} \Rightarrow \boxed{l = P + \frac{a}{V^2}}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} - \frac{R}{V-b} = 0 \Rightarrow C_V = (\text{ne dépend pas de } V)$$

2.

$$dU = C_V dT + (l - P) dV, \quad l - P = \frac{a}{V^2}$$

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \Rightarrow U = C_V T - \frac{a}{V} + K_1$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} dV, \quad l = \frac{TR}{V-b} \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{T}{T} \frac{R}{V-b} dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV \Rightarrow S = C_V \ln T + R \ln(V-b) + K_2$$

3.

Détente de Joule-Gay Lussac se fait à $U = \text{constante} \Rightarrow dU = 0$

$$CdT = -\frac{a}{V^2} dV \text{ où } \frac{5}{2} R dT = -\frac{a}{V^2} dV \Rightarrow \frac{5}{2} R \Delta T = \left[\frac{a}{V} \right]_1^2$$

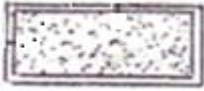
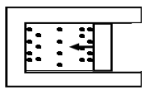
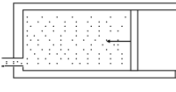
$$\Delta T = \frac{2a}{5R} \left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right] \Rightarrow T_2 = 290.57 \text{ K}$$

Annexe 2

Fonctions d'état usuelles en thermodynamique

- L'énergie interne : U exprimée en J (joule).
- L'enthalpie : $H = U + pV$ exprimée en J.
- L'entropie : S exprimée en $J.K^{-1}$.
- L'énergie libre : $F = U - T.S$ exprimée en J.
- L'enthalpie libre : $G = H - T.S$ exprimée en J.

Notion de système thermodynamique

	Système	Caractéristiques (isolé, ouvert, fermé)	Transfert (masse, chaleur, travail)	Fonction
(Σ_1)		• Isolé	• pas de transfert de masse • pas de transfert de chaleur • sans travail	$\Delta U = 0$
(Σ_2)	$V = \text{cte}$ 	• Fermé	• pas de transfert de masse • Transfert de chaleur • sans travail	$\Delta U = (Q)_v$
(Σ_3)	 $T = \text{cte}$	• Fermé	• pas de transfert de masse • Transfert de chaleur • avec travail	$\Delta F = (W)_T$
(Σ_4)	 $P = \text{cte}$	• Fermé • adiabatique	• pas de transfert de masse • pas de transfert de chaleur • avec travail	$\Delta U = (W)_{Q=0}$
(Σ_5)	 $P = \text{cte}$	• Fermé	• pas de transfert de masse • transfert de chaleur • avec travail	$\Delta H = (Q)_P$
(Σ_6)	 $T = \text{cte}$	• Ouvert'	• transfert de masse • transfert de chaleur • avec travail	$\Delta G = (W^*)_T$

Variables intensives et extensives

Grandeur	extensive	Intensive	Function d'état
Capacité calorifique C_p	+		+
Le travail W	+		
Enthalpie libre G	+		
Chaleur latente de changement de phase L		+	+
Entropie	+		+
Volume	+		
Pression		+	
Température		+	