

MASSON 

COLLECTION «COMPRENDRE ET APPLIQUER»

Coordonnateur : G. Germain

— 13 —

# COMPRENDRE ET APPLIQUER LA THERMODYNAMIQUE

H. DEMANGE

G. GERMAIN

M. NOTIN

Institut des Sciences de l'Ingénieur. Université de Nancy I

## COURS PROGRAMMÉ

*LIVRE I : Cours et énoncés des exercices ; tests et problèmes*

*LIVRE II : Solutions détaillées des exercices*

*Réponses aux tests*

*Corrigé complet des problèmes*

DEUXIÈME ÉDITION RÉVISÉE

MASSON

Paris New York Barcelone Milan

1978

MASSON S.A.  
MASSON PUBLISHING U.S.A. Inc.  
TORAY-MASSON S.A.  
MASSON ITALIA EDITORI S.p.A.

120 bd Saint-Germain, 75280 Paris Cedex 06  
14 Easth 60th Street, New York, N. Y. 10022  
Balmes 151, Barcelona 8  
Via Giovanni Pascoli 55, 20133 Milano

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays.

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1<sup>er</sup> de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

---

© Masson, Paris 1973, 1978  
ISBN : 2-225-48070-2  
ISSN : 0335-4628

---

*Imprimé en France*

COMPRENDRE ET APPLIQUER  
LA  
THERMODYNAMIQUE

## CHEZ LE MÊME ÉDITEUR

---

Dans la même collection :

COMPRENDRE ET APPLIQUER L'ÉLECTROSTATIQUE. Cours. 55 exercices, par J.-P. LONCHAMP. 1974, 72 pages, 111 figures.

COMPRENDRE ET APPLIQUER L'ÉLECTRODYNAMIQUE. *Le courant continu*. Cours. Exercices, par J.-P. LONCHAMP. 1975, 64 pages, 120 figures.

COMPRENDRE ET APPLIQUER L'ÉLECTROMAGNÉTISME. *La magnétostatique*. Cours. Exercices, par J.-P. LONCHAMP. 1975, 68 pages, 123 figures.

COMPRENDRE ET APPLIQUER L'ÉLECTRODYNAMIQUE DES COURANTS VARIABLES (courants alternatifs). Cours. Exercices, par J.-P. LONCHAMP. 1976, 72 pages, 108 figures.

ABRÉGÉ DE CHIMIE (P.C.E.M.).

Tome I. *Chimie générale*, par G. GERMAIN, R. MARI, et D. BURNEL. 1977, 2<sup>e</sup> édition, 288 pages, 62 figures.

Tome II. *Chimie organique*, par V. LOPPINET, G. GERMAIN, R. MARI, avec la collaboration de D. BURNEL. 1975, 368 pages, avec figures.

EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES, pH. Cours et exercices, par A.-M. HUNTZ, avec la collaboration de Cl. Roques-Carmes. 1975, 308 pages, nombreuses figures et tableaux.

COMPRENDRE ET APPLIQUER LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE, par G. GERMAIN, M. NOTIN et H. DEMANGE.

Tome I. *Principes, loi d'action de masse*. 1976, 80 pages, 11 figures, 1 encart.

Tome II. *Potentiel chimique. Électrochimie. Équilibre entre phases* (en préparation).

COMPRENDRE ET APPLIQUER LES ÉQUILIBRES EN SOLUTIONS, par G. GERMAIN, R. MARI et collaborateurs. 1976, 68 pages, 16 figures.

COMPRENDRE ET APPLIQUER LA CINÉTIQUE CHIMIQUE, par G. GERMAIN et R. MARI (en préparation).

MATHÉMATIQUES PRATIQUES ÉLÉMENTAIRES

*Intégrales simples*, par G. HIRSCH et J. ROUYER. 300 exercices et tests. 1974, 84 pages, 18 figures.

*Equations différentielles*, par C. GILORMINI et G. HIRSCH. 1975, 56 pages, 3 figures.

*Calcul matriciel*, par C. GILORMINI et G. HIRSCH. 1977, 112 pages.

*Fonctions*, par C. GILORMINI et G. HIRSCH (en préparation).

*Probabilités*. Résumé de cours. Exercices. Problèmes, par P. JAFFARD. 1976, 68 pages, 15 figures.

*Statistique*. Résumé de cours. Exercices. Problèmes, par P. JAFFARD. 1977, 56 pages.

MATHÉMATIQUES PRATIQUES SUPÉRIEURES

*Recherche opérationnelle*. Programmation linéaire et combinatoire, par A. HENRY-LABORDÈRE et M. GROJNOWSKI. Exercices et problèmes avancés. 1976, 68 pages, 19 figures.

## PRÉFACE

*LE COURS PRÉSENTÉ* par Messieurs DEMANGE, GERMAIN et NOTIN, possède avant tout la caractéristique d'être programmé. Il l'est véritablement, en sa structure et en sa conception.

Il y a pour cela une raison fondamentale : les auteurs de ce cours pratiquent cette forme d'enseignement, depuis de nombreuses années, à l'Institut des Sciences de l'Ingénieur où ils sont chargés du cours de thermodynamique.

En effet la méthode d'enseignement employée à l'Institut des Sciences de l'Ingénieur, en exigeant une participation intense, constante et programmée des étudiants, a inévitablement conduit les enseignants à organiser leurs cours d'une manière qui s'apparente étroitement à celle de l'enseignement programmé classique.

Il s'agit d'amener les participants à un niveau de connaissance déterminé, non pas en faisant devant eux de brillantes démonstrations, mais en leur fournissant les éléments nécessaires pour que d'eux-mêmes, dans une démarche qui leur est propre, ils construisent peu à peu leur patrimoine de connaissances.

Cette façon de procéder qui s'éloigne considérablement du cours magistral nous a paru préférable dès l'instant où nous avons admis que l'Enseignement Supérieur, autrefois réservé aux élites, devait désormais s'adresser à un nombre beaucoup plus grand d'étudiants de moins en moins préparés à profiter des enseignements traditionnels. Elle constitue une tentative vers un enseignement d'allure individuelle puisque l'enseignant s'efforce, d'abord, de prévoir les comportements différents de ceux auxquels il s'adresse.

Il est certain que dans notre période, riche en transformations, d'évolution de plus en plus rapide, il s'agit là d'une étape nécessaire. Il nous paraît à peu près inéluctable d'envisager déjà l'étape ultérieure sous forme d'une assistance par l'ordinateur. Mais il nous paraît absolument nécessaire avant d'avoir la maîtrise de cet instrument de constituer une collection de cours où la démarche programmée est déjà structurée. Cet ouvrage, en sa précédente édition, a été le premier d'une collection qui a eu beaucoup de succès et a changé un peu les habitudes.

L'objet de ce cours est d'enseigner la thermodynamique. Si nous voulons être honnêtes avec nous-mêmes, nous devons considérer que l'apprentissage de cette science n'a pas toujours une efficacité notable. Beaucoup de ceux qui ont eu à s'en servir ont dû, en définitive, malgré l'excellence du cours qu'ils avaient reçu, retrouver, au niveau même des applications, la philosophie qui leur avait échappé au moment de l'acquisition des connaissances.

La démarche thermodynamique est en effet très difficile à faire admettre à un étudiant, généralement trop pressé de la réduire au niveau d'une formule.

La tentative présente reste à un niveau élémentaire, convenant en fait au premier cycle d'études supérieures. Sans avoir la prétention de faire de leurs lecteurs des thermodynamiciens immédiatement utilisables en tant que tels, les auteurs voudraient que chaque concept nouveau soit bien compris (principes sur lequel il repose, origine des idées que l'on introduit). Cette compréhension profonde demande très souvent que l'élève procède lui-même à des applications pratiques sur exemples concrets qui lui sont ici demandées.

Sur le plan de la forme, le cours qui vous est présenté n'a pas retenu tous les canons des ouvrages d'enseignement programmé. Il s'adresse à des étudiants qui sont au niveau de l'Enseignement Supérieur de sorte qu'il a paru possible aux auteurs d'alléger leurs propos des redites habituelles aux cours programmés classiques. Il faut d'ailleurs noter que jusqu'à présent cette structure d'enseignement n'a pas eu en France un développement considérable et que les essais essentiels ont été faits aux Etats-Unis et ont été, de ce fait, destinés à un public dont les conceptions sont légèrement différentes des nôtres. Il ne faut donc pas chercher à voir dans cet ouvrage une simple mise en forme d'une méthode étrangère, mais au contraire la cristallisation d'un ensemble d'efforts construits de façon autonome depuis plusieurs années et qui constitue une étape dans une progression poursuivie par ailleurs.

Il faut enfin insister sur le fait que le cours a été strictement validé puisque avec un coefficient de réussite très notable, les élèves de plusieurs promotions de l'Institut des Sciences de l'Ingénieur l'ont utilisé sous la forme qui vous est présentée.

Roger MARI

Directeur de l'Institut des Sciences  
de l'Ingénieur de Nancy.

## AVANT-PROPOS

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants du premier cycle : DEUG, classes préparatoires aux grandes écoles, écoles d'ingénieurs, I.U.T. Éventuellement, ils continueront à l'utiliser avec profit lors de la poursuite de leurs études : Maîtrise, Préparation à l'Agrégation et au CAPES... Il est particulièrement adapté au lecteur isolé soucieux de pénétrer dans un domaine souvent mal compris de la physique. Il convient donc parfaitement aux adultes engagés dans la formation permanente, aux autodidactes et aux étudiants qui désirent approfondir par eux-mêmes la thermodynamique.

Nous présentons ici un manuel d'apprentissage de la thermodynamique et non un ouvrage de référence.

Son ambition se situe à 3 niveaux :

- Faire acquérir les mécanismes de base indispensables ;
- Amener le lecteur à être capable d'appliquer concrètement les acquisitions ;
- Et enfin, introduire le lecteur à une compréhension aussi profonde que possible des principes de la thermodynamique.

Les objectifs visés ont été réduits aux connaissances fondamentales de l'étudiant débutant en thermodynamique pour permettre une assimilation véritable.

Dans ce but, il a été fait appel aux techniques de l'enseignement programmé linéaire. La matière à enseigner est découpée en unités d'exposition aussi courtes que possible, suivies d'exercices de mise en pratique des informations reçues. Ce sera souvent à travers ces exercices que le lecteur comprendra véritablement l'exposé en s'aidant d'ailleurs, s'il le faut, des corrigés commentés.

L'émiettement des connaissances qui pourrait résulter de cette méthode est combattu par une présentation synthétique des résultats acquis, à la fin de chaque chapitre. Ce résumé récapitulatif est suivi d'une série de tests permettant à chaque lecteur de vérifier l'état de ses connaissances, étape par étape. Enfin des problèmes, portant sur le contenu de plusieurs chapitres, permettent de présenter quelques aspects complémentaires.

Par rapport à l'enseignement programmé classique, nous avons pris certaines distances. Il nous a paru trop lassant, pour être efficace, de ne poser que des questions élémentaires où la réponse doit être presque toujours une redite exacte ou une application trop simple. Il s'agit pour nous de miser essentiellement sur un entraînement à la réflexion plus que sur un entraînement de la mémoire. Dans la mesure du possible, nous avons même tenté de faire participer l'étudiant à l'élaboration de la substance même du cours. Ce cours a été validé sur plusieurs promotions d'élèves-ingénieurs ; cette méthode a permis d'obtenir de meilleurs résultats d'ensemble.

Le contenu de cet ouvrage illustre le programme classique de deuxième année d'enseignement supérieur de la physique. Nous avons jugé bon d'insister beaucoup sur l'utilisation de l'équation caractéristique d'un corps : il s'agit en effet d'un préalable à la thermodynamique auquel, en pratique, se heurtent la plupart des étudiants. Les relations entre coefficients différentiels des fonctions d'état sont largement développées à cause de leur importance et de la difficulté rencontrée par l'étudiant pour les manipuler sans crainte. Le calcul des coefficients différentiels par la méthode des jacobiens y est présenté concurremment à la méthode classique.

Une place particulière a été réservée à la notion d'enthalpie, si importante du point de vue pratique. Le deuxième principe a été présenté d'une manière facilement utilisable, à l'aide de la notion de bilan d'entropie. La part de la thermodynamique statistique a été réduite aux éléments essentiels. L'application envisagée des principes est menée de façon suffisamment générale pour éclairer tout scientifique, aussi bien le futur physicien que le futur chimiste.

Cette deuxième édition comporte peu de changements par rapport à la première. Cependant, les chapitres 6 et 7 ont été remaniés : le premier principe est présenté de manière plus directe, assez proche de celle qui servait déjà à l'introduction du deuxième principe.

Par ailleurs, la calorie n'étant plus une unité légale d'énergie, nous avons restreint son emploi ; ainsi les résultats d'exercices sont toujours donnés en joules. Cependant, dans un souci de réalisme pratique, nous n'avons pas supprimé entièrement son utilisation. Par exemple, beaucoup de renseignements numériques sont fournis en calories. Les tables dont ils proviennent, souvent d'origine étrangère, donnent ces valeurs avec cette unité ; ce sont ces tables qu'utiliseront les étudiants par la suite, probablement pour longtemps encore.

## RÉSUMÉ

La thermodynamique s'intéresse aux modalités des échanges d'énergie entre systèmes, et aux conséquences de ces échanges sur l'état de la matière. Elle en fournit les lois et propose les méthodes les mieux adaptées à chaque étude particulière. Discipline d'une grande généralité, la thermodynamique, résumée en un petit nombre de principes, propose des solutions à des problèmes très variés, relevant de tous les domaines de la physique.

### A. — Les relations fondamentales de la thermodynamique

#### 1<sup>o</sup> LOIS DE COMPORTEMENT DE LA MATIÈRE

Ces lois, de nature essentiellement expérimentale, sont l'indispensable support de l'application des Principes généraux de la thermodynamique.

Les différentes propriétés d'un système sont innombrables, ainsi que les grandeurs qui y sont attachées. L'expérience montre, cependant, qu'un nombre limité de ces grandeurs suffit à la connaissance complète d'un système et à la détermination de toutes les autres propriétés. Ces grandeurs sont les variables d'état; toutes les autres grandeurs sont des fonctions d'état (fonctions des variables d'état). Le nombre des variables d'état est caractéristique d'un système; le choix des variables d'état parmi les grandeurs d'état est, en grande partie, arbitraire. Ainsi, pour un fluide homogène, il existe 3 variables d'état que l'on peut choisir parmi les grandeurs  $T$ ,  $V$ ,  $v$ ,  $P$  (température, volume, nombre de moles, pression); la quatrième grandeur est une fonction d'état. C'est dire qu'il existe une relation entre ces quatre grandeurs: il s'agit, dans cet exemple, de l'équation caractéristique, qui s'écrit:

$$PV - vRT = 0 \quad \text{pour les gaz parfaits,}$$

$$\left(P + \frac{v^2 a}{V^2}\right) (V - vb) - vRT = 0$$

pour un gaz de Van der Waals...

Il est toujours possible d'exprimer la variation d'une fonction d'état à partir des variations des variables d'état. En considérant (à  $v$  constant, dans tous les cas) successivement  $P$ , puis  $V$ , puis  $T$ , comme fonction d'état des 2 autres grandeurs prises comme variables d'état, on peut écrire:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT;$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT;$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP.$$

La connaissance de 2 des coefficients différentiels permet de calculer les 4 autres, et suffit donc pour évaluer la variation de la fonction d'état. Plutôt que ces coefficients différentiels eux-mêmes, on connaît plus souvent des coefficients relatifs,

$$\alpha' = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \quad \beta' = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \quad \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Deux seulement sont indépendants, car  $\alpha' = \beta' \chi P$ .

#### 2<sup>o</sup> PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

Les principes de la physique s'expriment essentiellement en donnant les propriétés remarquables des bilans de certaines grandeurs de nature extensives. La thermodynamique, pour sa part, s'intéresse au bilan de l'énergie et de l'entropie d'un système. Dresser le bilan d'une grandeur consiste à écrire que l'accroissement de cette grandeur dans un système provient, soit d'un apport à partir du milieu extérieur (terme d'échange), soit d'une création au sein du système (terme de source).

##### a) Premier principe: bilan d'énergie

L'énergie d'un système (énergie interne  $U$ ) est une grandeur de nature extensive, fonction des variables d'état. Elle est conservative (jamais de création, ni de disparition): le terme de source de son bilan est toujours nul. Le terme d'échange est égal à la somme du travail et de la chaleur reçus  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ . L'exploitation pratique de cette expression consiste à utiliser la propriété fondamentale des fonctions: la variation d'une fonction ne dépend que des conditions initiales et des conditions finales, et non du trajet suivi. On évalue  $\Delta U$ , d'abord selon les conditions réelles d'évolution (en mesurant  $\Delta W$  et  $\Delta Q$ ), ensuite dans des conditions simples de référence. Par exemple, pour un fluide homogène, avec les variables d'état  $T$  et  $V$ , on envisagera une évolution à  $V$  constant, puis une opération à  $T$  constant. L'équation fondamentale s'écrit alors:

$$C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = dU = \delta Q + \delta W.$$

L'égalité du membre de droite et du membre de gauche permet de calculer  $dT$ , ou  $dV$ , ou  $\delta Q$ , ou  $\delta W$ , connaissant les trois autres éléments ( $C_V$  et  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  ayant été préalablement déterminés).

##### b) Deuxième principe: bilan d'entropie

L'entropie d'un système est une grandeur extensive, fonction des variables d'état. Dans un bilan d'entropie d'un système fermé, le terme d'échange s'identifie à

$\frac{\Delta Q}{T_{\text{ext}}}$  (où  $T_{\text{ext}}$  est la température de la source avec laquelle le système échange). L'entropie est une grandeur non conservative; le terme de source existe donc; il présente la particularité (qu'on ne retrouve chez nulle autre grandeur) de ne jamais pouvoir être négatif.

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta \sigma$$

Variation d'entropie      Entropie reçue      Entropie créée

$$\Delta \sigma \geq 0.$$

La relation fondamentale introduite par le second principe est donc une inéquation. Il s'agit essentielle-

ment d'un principe d'évolution, permettant de prévoir quelles sont les transformations possibles (celles qui respectent l'inéquation) et les transformations impossibles ( $\Delta \sigma < 0$ ). Mais le fait que l'entropie soit une fonction d'état est aussi une indication intéressante; elle permet, par exemple de calculer  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

pour un fluide homogène, dont l'étude ne demande ainsi qu'une détermination expérimentale (celle de  $C_V$ , par exemple), en plus des mesures relatives à l'équation caractéristique.

Les calculs des variations d'entropie se font à partir des transformations réversibles, pour lesquelles

$$\Delta \sigma \equiv 0 \text{ et donc } \Delta S \equiv \frac{\Delta Q}{T_{\text{ext}}}.$$

## B. — Quelques relations particulières de la thermodynamique macroscopique

L'application des équations fondamentales, dans un certain nombre de situations fréquemment rencontrées, peut être bien facilitée par l'utilisation de fonctions accessoires propres à ces situations.

| CONDITIONS D'EMPLOI                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Fonction                                                                                               | Intérêt                                                                                                                  | Équations                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Une partie du travail peut se mettre sous la forme $\Delta W_p = -\Delta(PV)$ dans 2 cas :<br>• $P = P_{\text{ext}}$ : $\Delta W_p$ est alors le travail de la force de pression.<br>• Transvasement (ou écoulement permanent) : $\Delta W_p$ est le travail des forces de pression aux sections amont et aval. | Enthalpie<br><br>$H = U + PV$                                                                          | Evaluation du travail utile                                                                                              | $\Delta H = \Delta W^* + \Delta Q$                                                                                  |
| Transformations monothermes                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Energie libre par rapport à l'ambiance<br>$F_{\text{ext}} = U - T_{\text{ext}} S$                      | Evaluation du travail minimum que doit recevoir le système ou comparaison avec le travail effectivement reçu             | $\Delta W_{\text{min}} = \Delta F_{\text{ext}}$<br>$\Delta W \geq \Delta F_{\text{ext}}$                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Energie libre<br>$F = U - TS$                                                                          |                                                                                                                          | $\Delta W_{\text{min}} = \Delta F$<br>$\Delta W \geq \Delta F$                                                      |
| Transformations monothermes et monobares                                                                                                                                                                                                                                                                        | Enthalpie libre par rapport à l'ambiance<br>$G_{\text{ext}} = U - T_{\text{ext}} S + P_{\text{ext}} V$ | Evaluation du travail utile minimum que doit recevoir le système ou comparaison avec le travail utile effectivement reçu | $\Delta W_{\text{min}}^* = \Delta G_{\text{ext}}$<br>$\Delta W^* \geq \Delta G_{\text{ext}}$                        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Enthalpie libre<br>$G = U - TS + PV$                                                                   |                                                                                                                          | $\Delta W_{\text{min}}^* = \Delta G$<br>$\Delta W^* \geq \Delta G$                                                  |
| Transvasement monotherme                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $H - T_{\text{ext}} S$                                                                                 | $\Delta W_{\text{min}}^*$ et $\Delta W^*$                                                                                | $\Delta W_{\text{min}}^* = \Delta H - T_{\text{ext}} \Delta S$<br>$\Delta W^* > \Delta H - T_{\text{ext}} \Delta S$ |

## C. — Thermodynamique statistique

Les chapitres qui lui sont consacrés ont pour but :  
— d'interpréter la pression comme le résultat des chocs des molécules sur les parois,  
— de présenter la température comme la mesure de l'énergie moyenne des particules liée à leur mouvement de translation,

— de donner une image de l'énergie interne, au moins dans le cas simple du gaz parfait mono-atomique,

— de donner une généralisation de la signification de la température dans les systèmes plus complexes (équipartition de l'énergie),

— de parvenir à l'expression de la distribution des vitesses dans le cas du gaz parfait,

— enfin de relier la mesure du désordre (au niveau moléculaire) à la notion macroscopique d'entropie.

# TABLE DES MATIÈRES

## LIVRE I

### PREMIÈRE PARTIE. *Équation caractéristique*

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE PREMIER. <b>Notion de pression</b> .....                                       | 9  |
| 1.1. Définition du gaz parfait .....                                                    | 9  |
| 1.2. Grandeurs moyennes .....                                                           | 9  |
| 1.3. Choc élastique d'un point matériel sur un plan .....                               | 10 |
| 1.4. Image microphysique de la pression .....                                           | 12 |
| 1.5. Définition microphysique de la pression .....                                      | 12 |
| 1.6. Calcul de la pression (point de vue microphysique) .....                           | 12 |
| 1.7. Pression au sein d'un fluide .....                                                 | 13 |
| CHAPITRE 2. <b>Approche expérimentale du gaz parfait et notion de température</b> ..... | 15 |
| 2.1. Notion physiologique de température .....                                          | 15 |
| 2.2. Repérage de la température .....                                                   | 15 |
| 2.3. Loi limite des gaz réels .....                                                     | 16 |
| 2.4. Échelles de température .....                                                      | 17 |
| 2.5. Signification microphysique de la température .....                                | 17 |
| 2.6. La température, grandeur mesurable .....                                           | 18 |
| CHAPITRE 3. <b>Équation caractéristique des gaz parfaits</b> .....                      | 20 |
| 3.1. Définition .....                                                                   | 20 |
| 3.2. Coefficients différentiels thermoélastiques .....                                  | 20 |
| 3.3. Applications .....                                                                 | 21 |
| 3.4. Relations entre les coefficients différentiels .....                               | 21 |
| CHAPITRE 4. <b>Équation caractéristique d'un corps quelconque</b> .....                 | 23 |
| 4.1. Définitions .....                                                                  | 23 |
| 4.2. Rappels mathématiques .....                                                        | 23 |
| 4.3. Coefficients différentiels liés à l'existence d'une équation caractéristique ..... | 24 |
| 4.4. Exemple d'une équation caractéristique : équation de Van der Waals .....           | 25 |
| 4.5. Autres types d'équations d'état .....                                              | 28 |
| CHAPITRE 5. <b>Mesures pratiques des températures et des pressions</b> .....            | 30 |
| 5.1. Thermomètres à gaz .....                                                           | 30 |
| 5.2. Échelle pratique internationale de température .....                               | 31 |
| 5.3. Mesures pratiques des pressions .....                                              | 31 |
| <b>Premier test d'assimilation (1<sup>o</sup>-20<sup>o</sup>)</b> .....                 | 33 |
| <b>Problèmes (I-V)</b> .....                                                            | 35 |

### DEUXIÈME PARTIE. *Énergétique*

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE 6. <b>Énoncé du premier principe</b> .....   | 38 |
| 6.1. Signification pratique du premier principe ..... | 38 |
| 6.2. Transformations d'un système .....               | 39 |
| 6.3. Travail reçu par un système .....                | 40 |
| 6.4. Chaleur reçue par un système .....               | 42 |
| 6.5. L'énergie interne, Fonction d'état .....         | 43 |

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE 7. <b>Énergétique des fluides homogènes</b> .....              | 45 |
| 7.1. Les coefficients différentiels de l'énergie interne .....          | 45 |
| 7.2. Transformations de référence .....                                 | 45 |
| 7.3. Énergétique des gaz parfaits .....                                 | 47 |
| 7.4. Énergétique des fluides réels .....                                | 49 |
| CHAPITRE 8. <b>Enthalpie</b> .....                                      | 51 |
| 8.1. La fonction enthalpie .....                                        | 51 |
| 8.2. Quelques transformations simples d'un gaz parfait .....            | 53 |
| 8.3. Transformations des fluides réels .....                            | 53 |
| CHAPITRE 9. <b>Énergétique des fluides en mouvement</b> .....           | 56 |
| 9.1. Température thermodynamique et température d'arrêt .....           | 56 |
| 9.2. Pression statique et pression totale .....                         | 56 |
| 9.3. Théorèmes généraux .....                                           | 57 |
| CHAPITRE 10. <b>Utilisation des jacobiens en thermodynamique*</b> ..... | 59 |
| 10.1. Définition .....                                                  | 59 |
| 10.2. Propriétés des jacobiens .....                                    | 59 |
| 10.3. Exercices d'application .....                                     | 60 |
| <b>Deuxième test d'assimilation (21°-40°)</b> .....                     | 61 |
| <b>Problèmes (VI-X)</b> .....                                           | 63 |

**TROISIÈME PARTIE. L'évolution d'un système macroscopique et le deuxième principe de la thermodynamique**

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE 11. <b>L'entropie et le deuxième principe de la thermodynamique</b> .....    | 67 |
| 11.1. Généralisation de la notion de bilan .....                                      | 67 |
| 11.2. Énoncé du second principe .....                                                 | 68 |
| 11.3. Les transformations réversibles .....                                           | 68 |
| 11.4. Échanges de chaleur .....                                                       | 69 |
| 11.5. Transformations réversibles de référence .....                                  | 69 |
| 11.6. Calculs de variations d'entropie d'un système .....                             | 70 |
| 11.7. Transformations possibles et transformations impossibles .....                  | 70 |
| CHAPITRE 12. <b>L'entropie, fonction d'état</b> .....                                 | 72 |
| 12.1. Expression de la différentielle de l'énergie interne .....                      | 72 |
| 12.2. Notion de variables d'extensité et d'intensité .....                            | 73 |
| 12.3. Les variations d'entropie exprimées à l'aide de ses dérivées partielles .....   | 73 |
| 12.4. Expression des coefficients différentiels de l'entropie .....                   | 74 |
| 12.5. Le second principe et le calcul de l'énergie interne .....                      | 75 |
| CHAPITRE 13. <b>Les transformations monothermes et leur rendement</b> .....           | 76 |
| 13.1. Définition .....                                                                | 76 |
| 13.2. Transformations monothermes des fluides homogènes .....                         | 76 |
| 13.3. Énergie libre par rapport à l'ambiance .....                                    | 77 |
| 13.4. Enthalpie libre par rapport à l'ambiance .....                                  | 78 |
| 13.5. Travail utile au cours d'une transformation monotherme avec transvasement ..... | 79 |
| 13.6. Notion de rendement énergétique des transformations monothermes .....           | 79 |
| CHAPITRE 14. <b>Transformations polythermes</b> .....                                 | 82 |
| 14.1. Transformations cycliques dithermes réversibles .....                           | 82 |
| 14.2. Transformations dithermes cycliques irréversibles .....                         | 82 |
| 14.3. Machines motrices dithermes .....                                               | 83 |
| 14.4. Fourniture de chaleur à une source chaude par cycle ditherme .....              | 84 |
| 14.5. Enlèvement de chaleur à une source froide par cycle ditherme .....              | 85 |

\* L'étude de ce chapitre n'est pas indispensable pour la suite du cours.

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE 15. Fonctions potentielles .....                      | 86 |
| 15.1. Aspect mécanique d'une fonction potentielle.....         | 86 |
| 15.2. Fonctions potentielles d'un système fluide homogène..... | 87 |
| 15.3. Énergie libre .....                                      | 87 |
| 15.4. Enthalpie libre .....                                    | 88 |
| Troisième test d'assimilation (41°-60°) .....                  | 89 |
| Problèmes (XI-XV) .....                                        | 91 |

#### QUATRIÈME PARTIE. *Éléments de thermodynamique statistique*

|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CHAPITRE 16. Évolution et probabilité .....                                                   | 95  |
| 16.1. Probabilité .....                                                                       | 95  |
| 16.2. Complexion d'un système.....                                                            | 95  |
| 16.3. État d'un système .....                                                                 | 96  |
| 16.4. Conditions générales d'évolution d'un système à grand nombre de paramètres.....         | 97  |
| 16.5. Distribution spatiale des molécules.....                                                | 98  |
| CHAPITRE 17. Distribution des vitesses des molécules d'un gaz parfait .....                   | 100 |
| 17.1. Expressions différentielles de la distribution des vitesses.....                        | 100 |
| 17.2. Vitesse quadratique moyenne, vitesse moléculaire moyenne et vitesse la plus probable..  | 101 |
| CHAPITRE 18. Équipartition de l'énergie .....                                                 | 103 |
| 18.1. Valeurs expérimentales des capacités calorifiques et théorie sommaire du gaz parfait... | 103 |
| 18.2. Degrés de liberté des molécules.....                                                    | 103 |
| 18.3. Répartition de l'énergie entre les degrés de liberté.....                               | 104 |
| 18.4. Validité du théorème de l'équipartition de l'énergie.....                               | 105 |
| CHAPITRE 19. Relation de Boltzmann entre l'entropie et le nombre de complexions.....          | 107 |
| 19.1. Evolution d'un système isolé .....                                                      | 107 |
| 19.2. Relation de Boltzmann .....                                                             | 107 |
| CHAPITRE 20. Phénomènes de transfert dans les gaz .....                                       | 109 |
| 20.1. Notion de libre parcours moyen .....                                                    | 109 |
| 20.2. Viscosité des gaz .....                                                                 | 110 |
| 20.3. Transfert de chaleur .....                                                              | 111 |
| 20.4. Diffusion .....                                                                         | 112 |
| 20.5. Écoulement moléculaire en régime de Knudsen .....                                       | 113 |
| Quatrième test d'assimilation (61°-80°) .....                                                 | 115 |
| Problèmes (XVI-XX) .....                                                                      | 117 |

#### CINQUIÈME PARTIE. *Applications de la thermodynamique à quelques phénomènes physiques*

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CHAPITRE 21. Les changements d'état physique d'un corps pur .....                   | 121 |
| 21.1. Représentation de l'état d'un corps en coordonnées $P$ , $V$ , $T$ .....      | 121 |
| 21.2. Équilibre gaz-liquide .....                                                   | 122 |
| 21.3. Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.....                         | 123 |
| 21.4. Équilibre liquide-solide .....                                                | 124 |
| 21.5. Équilibre solide-gaz .....                                                    | 125 |
| 21.6. Point triple .....                                                            | 125 |
| CHAPITRE 22. Aspect énergétique des changements d'état physique d'un corps pur..... | 126 |
| 22.1. Chaleur latente de changement d'état .....                                    | 126 |
| 22.2. Thermodynamique des systèmes ouverts ne comprenant qu'un corps pur.....       | 127 |
| 22.3. Relation de Clapeyron .....                                                   | 128 |
| 22.4. Exemples et cas particuliers de changement d'état.....                        | 129 |

|                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CHAPITRE 23. Changements d'état physique au sein des mélanges .....          | 131 |
| 23.1. Notion de potentiel chimique .....                                     | 131 |
| 23.2. Propriétés des mélanges de gaz parfaits .....                          | 131 |
| 23.3. Corps pur en présence d'une atmosphère limitée .....                   | 133 |
| 23.4. Corps pur liquide en présence d'une atmosphère illimitée .....         | 133 |
| 23.5. Équilibre d'une solution binaire et d'une vapeur pure .....            | 134 |
| 23.6. Équilibre d'une solution binaire et d'une ou deux phases solides ..... | 134 |
| CHAPITRE 24. Changements d'état chimique .....                               | 137 |
| 24.1. Loi d'action de masse en phase gazeuse .....                           | 137 |
| 24.2. Calcul pratique des constantes d'équilibre .....                       | 138 |
| 24.3. Loi d'action de masse en milieu liquide .....                          | 139 |
| CHAPITRE 25. Autres systèmes thermodynamiques .....                          | 142 |
| 25.1. Traction d'un fil métallique .....                                     | 142 |
| 25.2. Torsion d'une barre métallique .....                                   | 142 |
| 25.3. Étude d'une pile électrique .....                                      | 143 |
| Cinquième test d'assimilation (81°-100°) .....                               | 144 |
| Problèmes (XXI-XXV) .....                                                    | 146 |

## LIVRE II

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CHAPITRE 1. Notion de pression .....                                                  | 150 |
| CHAPITRE 2. Approche expérimentale du gaz parfait et notion de température .....      | 156 |
| CHAPITRE 3. Équation caractéristique des gaz parfaits .....                           | 161 |
| CHAPITRE 4. Équation caractéristique d'un corps quelconque .....                      | 164 |
| CHAPITRE 5. Mesures pratiques des températures et des pressions .....                 | 168 |
| Premier test d'assimilation .....                                                     | 170 |
| Problèmes .....                                                                       | 171 |
| CHAPITRE 6. Énoncé du premier principe .....                                          | 175 |
| CHAPITRE 7. Énergétique des fluides homogènes .....                                   | 180 |
| CHAPITRE 8. Enthalpie .....                                                           | 185 |
| CHAPITRE 9. Énergétique des fluides en mouvement .....                                | 189 |
| CHAPITRE 10. L'utilisation des jacobiens en thermodynamique .....                     | 193 |
| Deuxième test d'assimilation .....                                                    | 195 |
| Problèmes .....                                                                       | 197 |
| CHAPITRE 11. L'entropie et le deuxième principe de la thermodynamique .....           | 200 |
| CHAPITRE 12. L'entropie, fonction d'état .....                                        | 205 |
| CHAPITRE 13. Les transformations monothermes et leur rendement .....                  | 210 |
| CHAPITRE 14. Transformations polythermes .....                                        | 216 |
| CHAPITRE 15. Fonctions potentielles .....                                             | 220 |
| Troisième test d'assimilation .....                                                   | 223 |
| Problèmes .....                                                                       | 225 |
| CHAPITRE 16. Évolution et probabilité .....                                           | 229 |
| CHAPITRE 17. Distribution des vitesses des molécules d'un gaz parfait .....           | 233 |
| CHAPITRE 18. Équipartition de l'énergie .....                                         | 236 |
| CHAPITRE 19. Relation de Boltzmann entre l'entropie et le nombre de complexions ..... | 239 |
| CHAPITRE 20. Phénomènes de transfert dans les gaz .....                               | 240 |
| Quatrième test d'assimilation .....                                                   | 245 |
| Problèmes .....                                                                       | 247 |
| CHAPITRE 21. Les changements d'état physique d'un corps pur .....                     | 251 |
| CHAPITRE 22. Aspect énergétique des changements d'état physique d'un corps pur .....  | 259 |
| CHAPITRE 23. Changements d'état physique au sein des mélanges .....                   | 263 |
| CHAPITRE 24. Changements d'état chimique .....                                        | 268 |
| CHAPITRE 25. Autres systèmes thermodynamiques .....                                   | 271 |
| Cinquième test d'assimilation .....                                                   | 273 |
| Problèmes .....                                                                       | 275 |
| Bibliographie générale .....                                                          | 279 |
| Index alphabétique .....                                                              | 281 |

## COMMENT UTILISER CET OUVRAGE ?

Dans le livre I, un court texte d'exposition (règle, définition, concept nouveau, ...), est suivi d'un exercice simple, composé en caractères italiques, repéré par le numéro du paragraphe et par une lettre qui donne son ordre dans celui-ci. Par exemple :

L'isochore est la fonction qui lie la pression à la température, le volume étant maintenu constant.

**3.2d** *Donner l'allure d'une isochore pour un gaz parfait.*

L'étudiant doit assimiler le texte d'exposition, exécuter l'exercice. Il doit se reporter ensuite au livre II où un corrigé lui est proposé. Après confrontation de sa réponse avec la réponse-type, il reviendra à la suite normale dans le livre premier. Des commentaires généraux, des conclusions que l'on peut tirer des exercices, sont présentés en caractères gras.

Les exercices marqués d'une lettre majuscule (par exemple **8.3F**) sont plus difficiles ; ils font plus appel à l'esprit de découverte qu'à l'application immédiate des connaissances. Beaucoup d'étudiants ne parviendront pas à la réponse ; il est néanmoins indispensable qu'ils réfléchissent à l'exercice proposé ; cet effort est la clé nécessaire à la compréhension du corrigé qu'ils liront par la suite.

A la fin d'un groupe de chapitres, il est proposé un test récapitulatif portant sur l'assimilation de cette partie du cours. La réponse et le barème d'auto-évaluation des connaissances de l'élève se trouvent également dans le livre II. Un ensemble de quelques problèmes relatifs à cette même partie est proposé : ils regroupent plusieurs difficultés, ou même, présentent un aspect complémentaire de l'exposition du cours. Leur solution détaillée se trouve dans le livre II. L'étudiant aura ainsi à sa disposition cent questions simples constituant les tests d'assimilation et 25 problèmes.

## UNITÉS

Les unités employées seront, en règle générale, celles du système légal MKSA. On ne trouvera donc ici que quelques indications sur les unités plus spécialement utilisées en thermodynamique :

| UNITÉS                                                               | SYMBOLE  | CORRESPONDANCE              |
|----------------------------------------------------------------------|----------|-----------------------------|
| <i>Quantité de matière</i> : la mole<br>(ensemble de $N$ particules) | mol      |                             |
| <i>Température</i> :<br>échelle Kelvin<br>échelle Celsius            | K<br>°C  |                             |
| <i>Energie</i> :<br>joule<br>calorie                                 | J<br>cal | 0,239 01 cal<br>4,184 0 J   |
| <i>Longueur</i> :<br>Angström                                        | Å        | $10^{-10}$ m = $10^{-4}$ μm |
| <i>Pression</i> :<br>atmosphère                                      | atm      | 1,013 25 bar                |

Les unités dérivées sont représentées par le symbole des unités de référence à la puissance convenable, par exemple  $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ou encore en utilisant le symbole / :  $\text{cal}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ .

## CONDITIONS DE RÉFÉRENCE

*Conditions normales* : 0 °C, pression de 1 atmosphère.

*Conditions standards* : 25 °C, pression (partielle) de 1 atmosphère.

## CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES

Nombre d'Avogadro,  $N$  :  $6,022\,52 \cdot 10^{23}$ .

Volume molaire du gaz parfait normal : (à 0 °C, 1 atm)  $V^{\circ} = 22\,414\,\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Constante du gaz parfait :  $R = 8,314\,3\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $= 1,987\,2\,\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Constante de Boltzmann :  $k = \frac{R}{N} = 1,380\,5 \cdot 10^{-23}\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Charge électrique d'une mole d'électrons : 96 487 coulombs.

## SYMBOLES

$\Sigma a_i$  représente  $a_1 + a_2 + \dots + a_n$ .

$\Pi a_i$  représente  $a_1 \cdot a_2 \cdot \dots \cdot a_n$ .

$\partial x$  différentielle partielle.

$\Delta x$  variation finie d'une fonction ou quantité finie quelconque ( $\Delta Q$ ).

$dx$  différentielle totale (d'une fonction).

$\delta x$  quantité infinitésimale d'une grandeur quelconque.

Log logarithme népérien.

$a.b$  produit.

$V$  représente le volume et souvent la vitesse lorsque aucune confusion n'est à craindre. Sinon la vitesse est représentée par le symbole  $v$ .

*LIVRE I*

COURS ET ÉNONCÉS DES EXERCICES

TESTS ET PROBLÈMES

## ÉQUATION CARACTÉRISTIQUE

Avant d'aborder la thermodynamique proprement dite, il est utile de rendre concrètes les notions de température et de pression à l'aide d'une interprétation microphysique. Pression et température sont les variables qui, par l'équation caractéristique, déterminent le volume d'un fluide. Dans la suite du cours, nous ferons sans cesse appel à cette notion d'équation caractéristique. (On ne trouvera ici que des notions sommaires de mécanique statistique : elles seront reprises dans les chapitres 16 à 20.)

*Chapitre 1. Notion de pression*

*Chapitre 2. Approche expérimentale du gaz parfait et notion de température*

*Chapitre 3. Équation caractéristique des gaz parfaits*

*Chapitre 4. Équation caractéristique d'un corps quelconque*

*Chapitre 5. Mesures pratiques des températures et des pressions*

*Premier test d'assimilation (1 à 20)*

*Problèmes (I à V)*