

UTILISATIONS DES GAZ PARFAITS - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Compression quasi-réversible isotherme

- Pour une compression isotherme quasi-réversible, on utilise la loi de Mariotte : $pV = p_1V_1$ ($= nRT$).

Le travail mécanique fourni par la pompe lors d'une compression est donc (par différence des forces pressantes des deux côtés du piston) :

$$W_1 = \int \delta W = \int (p_1 - p(V)) dV = p_1 \cdot (V_2 - V_1) - p_1 V_1 \int \frac{dV}{V} = p_1 \cdot (V_2 - V_1) - nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) ;$$

$$W_1 = p_1 V_1 \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right) + nRT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = nRT \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 + \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\right).$$

◊ remarque : sur un cycle, le travail de la force pressante constante sur la face extérieure du piston doit redonner zéro ; si ce n'était par souci de précision, il serait donc possible de l'omettre.

• Une fois le gaz comprimé, le clapet de sortie s'ouvre (il est à la même pression p_2 de part et d'autre), et le gaz est poussé à la sortie de la pompe, qui fournit le travail :

$$W_2 = \int (p_1 - p_2) dV = (p_1 - p_2) \cdot (0 - V_2) = p_1 \cdot (V_1 - V_2) = p_1 V_1 \cdot \left(1 - \frac{p_1}{p_2}\right) = nRT \cdot \left(1 - \frac{p_1}{p_2}\right).$$

◊ remarque : ceci suppose que "tout" est évacué, ce qui peut être approximatif.

• Lors du retour du piston, le clapet de sortie se referme et le clapet d'admission s'ouvre ; les deux côtés du piston sont à la pression p_1 et le travail fourni par la pompe est nul.

- Le travail total fourni par la pompe lors d'un cycle est : $W = W_1 + W_2 = nRT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$.

• Pour un débit volumique $D = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, qui correspond à un débit molaire $D' = \frac{D}{V_m} = 0,695 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

(avec un volume molaire $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 20 °C sous la pression normale), la puissance mécanique de la pompe est par suite : $P = D' \cdot \frac{W}{n} = D' RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = 2,12 \text{ kW}$.

II. Compression quasi-réversible adiabatique

- Pour une compression adiabatique quasi-réversible, on peut utiliser la loi de Laplace : $pV^\gamma = p_1V_1^\gamma$.

La pression finale est donc : $p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = 1,44 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ ou 101382 Pa (selon le cas).

◊ remarque : pour le second cas, on peut considérer : $\frac{\Delta p}{p} \approx -\gamma \frac{\Delta V}{V}$ et donc : $\Delta p \approx 57 \text{ Pa}$ (petites variations).

- De la loi de Laplace : $pV^\gamma = p_1V_1^\gamma$ on peut déduire (d'après la loi des gaz parfaits) : $TV^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}$.

La température finale est donc : $T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 583,4 \text{ K}$ ou $273,19 \text{ K}$ (selon le cas).

◊ remarque : pour le second cas, on peut considérer : $\frac{\Delta T}{T} \approx -(\gamma-1) \frac{\Delta V}{V}$ et donc : $\Delta T \approx 0,04 \text{ K}$ (petites variations).

- Le travail mécanique reçu par le diazote lors d'une compression est donc :

$$W = \int \delta W = - \int p(V) dV = -p_1 V_1^\gamma \int \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right) = 288 \text{ J} \text{ ou } 41 \text{ mJ} \text{ (selon le cas)}.$$

◊ remarque : pour le second cas, on peut considérer : $\Delta W \approx -p \Delta V \approx 41 \text{ mJ}$ (petites variations).

III. Compression adiabatique

1. • Les petites oscillations peuvent être considérées comme assez rapides pour être adiabatiques (pour les transferts de chaleur avec l'extérieur), mais assez lentes pour être quasi-réversibles (pour l'équilibre de p et T interne). En l'absence de frottement, on peut donc utiliser la loi de Laplace : $pV^\gamma = p_1V_1^\gamma$.

• Pour un petit déplacement x par rapport à l'équilibre : $p(x) = p_1 \left(\frac{h_1}{h_1 + x} \right)^\gamma \approx p_1 \left(1 - \gamma \frac{x}{h_1} \right)$. La somme des forces exercées sur le piston peut alors s'écrire algébriquement : $F = S(p(x) - p_0) - m_0 g$ avec à l'équilibre : $0 = S(p_1 - p_0) - m_0 g$ et par différence : $F = S[p(x) - p_1] = -S p_1 \gamma \frac{x}{h_1}$. Cette force peut s'écrire sous la forme : $F = -kx$ en posant : $k = \frac{Sp_1\gamma}{h_1} = \frac{(Sp_0 + m_0g)\gamma}{h_1} = 65,2 \text{ N.m}^{-1}$.

• Compte tenu du fait que la masse de gaz est probablement négligeable en comparaison de celle du piston, l'objet oscillant est ce dernier. La période des petites oscillations autour de l'équilibre est donc : $\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_0}{k}} = 246 \text{ ms}$.

2.a. • Sous l'effet de la force de contact dépendant du poids de la masse m , le piston n'est plus en équilibre : il accélère vers le bas jusqu'à atteindre un nouvel équilibre, mais le frottement est indispensable pour l'arrêter. Avant de s'arrêter, il oscille en effet autour de cet équilibre d'autant plus longtemps que le frottement est faible (infiniment si le frottement est rigoureusement nul).

• L'énergie de l'oscillation transitoire est la différence entre le travail reçu par le gaz : $W = - \int p dV$ et le travail d'autre part reçu par le piston : $W' = - \int m'g dz - \int p_0 dV$ qu'on peut noter $W' = - \int p' dV$ en posant $p' = p_0 + \frac{m'g}{S} = 2800 \text{ Pa}$.

2.b. ♦ remarque : pour négliger l'effet de la force de frottement sur la position d'équilibre, il faut que l'amortissement de l'oscillation soit assez lent (sur un grand nombre de périodes), mais alors il se produit des transferts thermiques entre le gaz et le piston et on aboutit "sans étape intermédiaire" à un équilibre plutôt analogue à celui étudié à la question suivante.

• D'après ce qui précède, l'équilibre correspond à : $\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_0 + \frac{m'g}{S}}{p_0 + \frac{m_0g}{S}} = 2,41$ (constante notée κ) avec

$p_2 V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma$. On en tire : $\frac{h_2}{h_1} = \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{-1/\gamma}$ puis l'enfoncement à l'équilibre (correspondant à l'amplitude des oscillations) : $-x_2 = h_1 - h_2 = h_1 \cdot (1 - \kappa^{-1/\gamma}) = 7,0 \text{ cm}$.

• Par ailleurs, d'après la loi des gaz parfaits : $T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = T_0 \cdot \kappa^{(\gamma-1)/\gamma} = 377 \text{ K} > T_0$.

• Pour l'énergie interne du gaz : $n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = 0,43 \text{ mmol}$ donc $C_V = \frac{nR}{\gamma-1} = 8,93 \text{ mJ.K}^{-1}$ et enfin (en négligeant l'énergie mécanique du gaz en comparaison) : $W = \Delta U_{\text{gaz}} = C_V(T_2 - T_0) = 750 \text{ mJ}$.

• Pour la contribution du cylindre et du piston, on admet que l'énergie cinétique d'oscillation est dissipée par le travail des forces de frottement : $\Delta U_{\text{solides}} = C \cdot (T' - T_0) = E_{\text{pe}}(0)$. Mais puisque le déplacement n'est pas très inférieur à h_1 , on ne peut pas raisonner pour des petites oscillations.

• On peut alors considérer : $\Delta U_{\text{solides}} = W' - W = -p' S x_2 - \Delta U_{\text{gaz}} = 426 \text{ mJ}$; d'où on déduit la variation de température : $T' - T_0 = \frac{E_{\text{pe}}(0)}{C} \approx 9 \text{ mK}$. Cette variation semble négligeable, mais peut causer une importante erreur sur la température du gaz si on considère que tout W' a été reçu par ce dernier.

2.c. • Le rééquilibrage en température s'effectuant lentement, la pression reste constante et on peut raisonner avec l'enthalpie, mais en tenant compte de l'énergie potentielle de pesanteur du piston. Il peut être alors aussi simple de repartir de l'état initial.

- L'équilibre correspond à : $\frac{p_3}{p_1} = \kappa$ (où $p_3 = p_2 = p'$) avec $\frac{p_3 V_3}{T_3} = \frac{p_1 V_1}{T_0}$.
- On en tire : $\frac{h_3}{h_1} = \frac{V_3}{V_1} = \frac{T_3}{\kappa T_0}$ puis l'enfoncement : $-x_3 = h_1 - h_3 = h_1 \cdot \left(1 - \frac{T_3}{\kappa T_0}\right)$.

• À l'équilibre thermique, le premier principe pour l'ensemble donne :

$$(p_0 S + m'g) x_3 + (C + C_v) (T_3 - T_0) \approx 0 \text{ avec } C_v \ll C \text{ et } p' S h_1 \ll C T_0 ;$$

$$T_3 \approx T_0 \frac{C T_0 + p' S h_1}{C T_0 + \frac{p' S h_1}{\kappa}} ; T_3 - T_0 \approx \frac{p' S h_1}{C} \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) = 29 \text{ mK} \text{ (négligeable ici).}$$

- Finalement : $-x_3 \approx h_1 \cdot \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) = 8,8 \text{ cm}$ (le piston est plus bas car le gaz n'est pas échauffé).

IV. Équilibre de la pression

1. • En considérant l'argon comme un gaz parfait, la masse est : $m = nM$ avec $n = \frac{p_1 V_1}{R T_1}$ et $V_1 = S L$.

$$\text{On obtient ainsi : } m = \frac{p_1 S L M}{R T_1} = 3,5 \text{ g.}$$

2. • Dans la mesure où on suppose négligeable la masse du piston, celui-ci n'accumule aucune énergie mécanique et ne fait que transmettre l'action du ressort. Le gaz subit donc de la part du piston une pression $p_{\text{lim}} \approx \frac{kx}{S} \neq p$ et la détente très violente n'est pas quasi-réversible (soumis à une force totale non nulle, un piston de masse nulle a une accélération infinie !).

◊ remarque : pour une détente très rapide, ne permettant pas à la pression de se rééquilibrer au fur et à mesure, la difficulté consiste à estimer la pression à la limite du gaz (pour calculer le travail mis en jeu) puisque celle-ci n'est plus égale à la pression dans "le reste" du gaz ($p \approx \frac{nRT}{V}$).

- L'état final correspond à des pressions rééquilibrées : $\frac{kx_2}{S} = p_2 = \frac{nRT_2}{V_2}$ avec $V_2 = S(L + x_2)$.

• Compte tenu de l'isolation thermique (et de la détente trop rapide pour permettre un transfert thermique) on en tire pour le gaz : $dU = C_v dT = \delta W = -dE_{\text{pe}}$. Ceci donne : $C_v \cdot (T_2 - T_1) = -\frac{1}{2} kx_2^2$ avec $C_v = \frac{3}{2} nR$ puisque l'argon est un gaz monoatomique (ses atomes vérifient la règle de l'octet et ne se lient pas).

◊ remarque : en incluant le ressort dans le système : $dU + dE_{\text{pe}} \approx 0$ (un piston de masse nulle a une énergie cinétique et une capacité calorifique nulles, donc seule intervient l'énergie potentielle élastique).

- En substituant $n = \frac{p_1 V_1}{R T_1}$ on obtient un système de deux équations pour x_2 et T_2 ; la combinaison de

$$\text{ces équations donne : } x_2^2 + \frac{3L}{4} x_2 - \frac{3p_1 S L}{4k} = 0 \text{ d'où on tire : } x_2 = \frac{3L}{8} \left(\sqrt{1 + \frac{16p_1 S}{3kL}} - 1 \right) \approx 0,32 \text{ m.}$$

◊ remarque : l'énoncé ne précise pas si la longueur du compartiment du ressort est assez grande.

- En reportant dans l'une des deux équations on obtient : $T_2 = T_1 \cdot \left(1 - \frac{kx_2^2}{3p_1 S L}\right) \approx 226 \text{ K.}$

◊ remarque : en supposant que le piston a une masse négligeable (alors que la masse d'argon est seulement 3,5 g) on suppose en fait qu'il a un mouvement tellement rapide que le gaz "ne suit pas" ; pour une masse d'environ 5 g (comment mécaniquement faire moins ?), les forces de l'ordre de 1000 N lui donnent une accélération de l'ordre de 200 m.s^{-2} , d'où une durée de déplacement de l'ordre de 0,1 s et une vitesse de l'ordre de 10 m.s^{-1} , ce qui est encore très nettement inférieur à la vitesse moyenne des molécules du gaz, donc l'approximation proposée par l'énoncé semble douteuse.

V. Variante de l'expérience de Clément-Desormes

- Pour un récipient initialement vide, la transformation (adiabatique) n'est évidemment pas "quasi-réversible" ; on ne peut donc pas appliquer la loi de Laplace.
- Pour un gaz parfait, le calcul d'une température se ramène à un calcul d'énergie interne, grandeur d'état. On peut donc décomposer la transformation en trois parties :
 - ◊ un déplacement d'une petite quantité de gaz "poussée" par la pression extérieure ;
 - ◊ la transformation (supposée parfaite) de cette énergie cinétique "ordonnée" en énergie cinétique "désordonnée" d'agitation thermique (par l'effet des frottements internes) ;
 - ◊ une détente de Joule-Gay Lussac pour cette quantité de gaz.

- Soit δn le (petit) nombre de moles de gaz déplacé, le volume déplacé est alors : $\delta V = \delta n \frac{RT_0}{p_0}$.

Mais, puisque le "vide" n'exerce aucune résistance au déplacement, le travail reçu par une section S déplacée de δL est : $\delta W = p_0 S \delta L = p_0 \delta V$; ici δV n'est pas une variation (diminution) du volume intérieur (vide), mais le déplacement du petit volume (égal au petit volume déplacé).

• La variation d'énergie interne est par suite : $d(\delta U) = \delta W = p_0 \delta V = \delta n RT_0$. Mais puisque l'énergie interne initiale est : $\delta U = \delta C_V T_0 = \frac{\delta n R}{\gamma - 1} T_0$, avec une (petite) capacité calorifique $\delta C_V = \frac{\delta n R}{\gamma - 1}$.

• L'énergie interne finale est donc : $\delta U' = \frac{\delta n R}{\gamma - 1} T' = \delta U + d(\delta U) = \gamma \frac{\delta n R}{\gamma - 1} T_0$, c'est-à-dire que la température est $T' = \gamma T_0$.

◊ remarque : plus précisément, le travail cause en premier une augmentation de l'énergie cinétique (le petit volume est mis en mouvement d'ensemble), mais ensuite le gaz retrouve un équilibre dans l'espace vide et cette énergie cinétique se retrouve sous forme d'énergie interne (énergie cinétique désordonnée).

◊ remarque : lors de la transformation interne de l'énergie cinétique, il y a forcément un peu d'interaction (frottement) avec les parois intérieures du récipient, donc ce dernier s'échauffe un peu mais cet effet est probablement négligeable (approximation du gaz parfait).

• Lors de la détente de Joule-Gay Lussac, l'énergie interne et la température restent constantes.

VI. Transformation polytropique

• La loi caractéristique d'une telle transformation peut se déduire de : $\delta Q = \lambda \delta W$, qui peut s'écrire : $dU = (\lambda + 1) \delta W$, c'est-à-dire : $C_V dT = -(\lambda + 1) p dV$.

• La loi des gaz parfaits $pV = nRT$ impose de plus : $\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$. En éliminant dT on obtient :

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{avec : } \kappa = \gamma + \lambda \cdot (\gamma - 1) \quad \text{où } \gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

• L'intégration donne la loi d'évolution : $pV^\kappa = p_1 V_1^\kappa$ (loi polytropique) ; les deux autres relations sont de même analogues aux deux autres lois de Laplace, avec le coefficient κ .

VII. Transformation cyclique

1. • Pour un gaz parfait, la température initiale est : $T_A = \frac{p_0 V_0}{nR} = 301 \text{ K} = 28^\circ\text{C}$.

• La première transformation est un échauffement isochore, qui augmente la pression :

$$p_B = 5 p_0 = 5 p_A ; T_B = 5 T_A = 1503 \text{ K} = 1230^\circ\text{C}.$$

• La deuxième transformation est un échauffement isobare, qui augmente le volume :

$$V_C = 2 V_0 = 2 V_B ; T_C = 2 T_B = 10 T_A = 3007 \text{ K} = 2734^\circ\text{C}.$$

• La troisième transformation est un refroidissement isochore, qui diminue la pression :

$$p_D = p_0 = \frac{1}{5} p_C ; T_D = \frac{1}{5} T_C = 2 T_A = 601 \text{ K} = 328^\circ\text{C}.$$

• La quatrième transformation est un refroidissement isobare, qui diminue le volume : $V_A = V_0 = \frac{1}{2} V_D$

donc $T_A = \frac{1}{2} T_D = T_A$ (cohérence de l'ensemble du cycle).

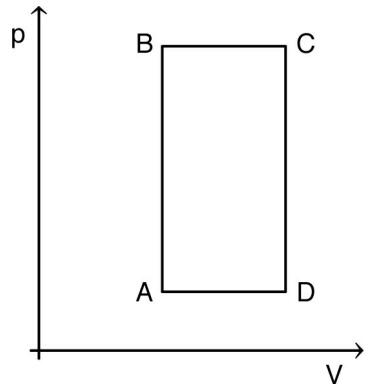
2. • Pour calculer la chaleur reçue, le plus simple est de considérer que l'énergie interne, fonction d'état, a une variation nulle sur l'ensemble du cycle : $\Delta U = W + Q = 0$ donc $Q = -W = \int p(V) dV$.

• Or cette intégrale correspond à l'aire d'un rectangle dans le diagramme de Clapeyron précédent, c'est-à-dire : $Q = (p_B - p_A) \cdot (V_D - V_A) = 4p_0 V_0 = 4nRT_A = 10 \text{ kJ}$.

3. • L'énergie interne ne dépend que de la température : $U = \frac{3}{2} nRT$ pour un gaz parfait monoatomique.

Par suite : $U_C - U_A = \frac{3}{2} nR \cdot (T_C - T_A) = \frac{27}{2} nRT_A = 33,75 \text{ kJ}$.

4. • Puisque l'énoncé indique que les variations d'énergie interne se calculent aisément, on peut généraliser la méthode de la question (2) : $\Delta U = U_C - U_B = \frac{3}{2} nR \cdot (T_C - T_B) = \frac{15}{2} nRT_A$. Mais par ailleurs : $\Delta U = W' + Q'$ donc $Q' = \Delta U + \int p(V) dV = \Delta U + p_B \cdot (V_D - V_A) = \frac{15}{2} nRT_A + 5nRT_A = \frac{25}{2} nRT_A = 31,25 \text{ kJ}$.



VIII. Cycle de Diesel

◊ remarque : l'injection correspond à une augmentation de la quantité de gaz, qui est compensée lors de l'échappement ; l'énoncé ne donne toutefois pas assez d'indications pour tenir compte de cet effet, et on le suppose donc négligeable : on considère un cycle pour une quantité fixe de gaz.

• La chaleur "reçue" lors de l'injection peut s'écrire : $Q_1 = \int_B^C C_p dT \approx C_p \cdot (T_C - T_B)$ si on néglige les variations de C_p . De même, la chaleur "cédée" lors de l'échappement peut s'écrire : $-Q_2 = - \int_D^A C_v dT \approx C_v \cdot (T_D - T_A)$ (cette chaleur peut être considérée comme "perdue").

• Le travail $-W$ fourni par le moteur lors du cycle est par ailleurs tel que : $\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$; le rendement (thermodynamique) du moteur est par conséquent : $\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_D - T_A}{\gamma \cdot (T_C - T_B)}$.

• D'après la loi de Laplace (adiabatiques quasi-réversibles) :

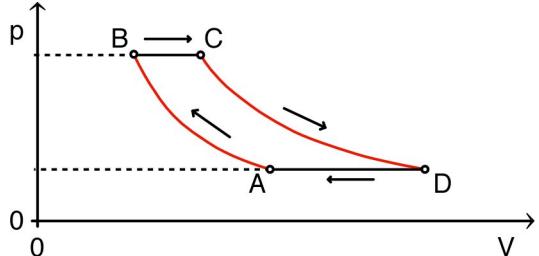
$$a^{1-\gamma} = \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{1-\gamma} = \frac{T_A}{T_B} ; b^{1-\gamma} = \left(\frac{V_D}{V_C} \right)^{1-\gamma} = \frac{T_D}{T_C}.$$

- Par ailleurs, la transformation BC à pression constante correspond à : $\frac{a}{b} = \frac{V_C}{V_B} = \frac{T_C}{T_B}$; donc le rendement est : $\eta = 1 - \frac{b^{-\gamma} - a^{-\gamma}}{\gamma \cdot (b^{-1} - a^{-1})}$.

IX. Cycle d'un turboréacteur

- Le cycle a l'allure ci-contre.

♦ remarque : il s'agit probablement d'une approximation grossière ; un avion à réaction vole à une vitesse proche de la vitesse du son, donc la vitesse relative de circulation du mélange air-kérosène dans le réacteur est probablement loin d'être négligeable en comparaison de la vitesse moyenne d'agitation thermique (c'est a fortiori tout à fait faux pour un avion supersonique).



- La chaleur "reçue" lors de l'injection peut s'écrire : $Q_1 = \int_B^C C_p dT \approx C_p(T_C - T_B)$ si on néglige les variations de C_p . De même, la chaleur "cédée" lors de l'échappement peut s'écrire : $-Q_2 = -\int_D^A C_p dT \approx -C_p(T_D - T_A)$ (cette chaleur peut être considérée comme "perdue").

• Le travail $-W$ fourni par le moteur lors du cycle est par ailleurs tel que : $\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$; le rendement (thermodynamique) du moteur est par conséquent : $\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$.

• Compte tenu de la loi de Laplace (adiabatiques quasi-réversibles) et compte tenu des transformations BC et DA à pression constante : $a^{(1-\gamma)/\gamma} = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{T_A}{T_B} = \frac{T_D}{T_C}$.

• On obtient ainsi en simplifiant : $\frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = a^{(1-\gamma)/\gamma}$ puis le rendement : $\eta = 1 - a^{(1-\gamma)/\gamma}$.

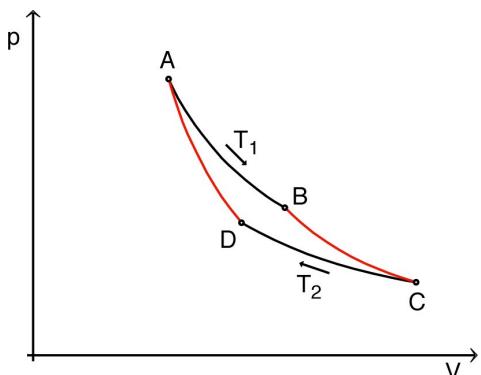
B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

X. Mise en évidence d'une intégrale première

- Les quantités de chaleur reçues lors des transformations isothermes (AB) et (CD) sont respectivement :

$$Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) > 0 \text{ et } Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{p_C}{p_D}\right) < 0.$$

- D'après la loi de Laplace pour les adiabatiques (DA) et (BC) : $\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \frac{p_D}{p_A} = \frac{p_C}{p_B}$; par suite : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (relation de Carnot-Clausius).



2. • Le cycle modifié, avec trois isothermes et trois adiabatiques, peut être considéré comme la "différence" entre le cycle (ABC'D) précédent (où C est ici noté C') et un cycle de même type (D'C'D'D).

• Pour le premier des deux cycles : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0$ avec ici Q'_2 pour (C'D). Pour le second : $-\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q''_2}{T_2} = 0$ avec ici $Q''_2 = Q'_2 - Q_2$ pour (D'D).

• Par différence : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_2 - Q''_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$; on peut ainsi généraliser sous la forme : $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$.

3.a. • On peut se ramener au cas précédent en considérant la limite d'une suite de cycles, obtenus comme une succession de portions infinitésimales isothermes et adiabatiques (quasi-réversibles) ; ceci permet à la suite de cycles de tendre vers n'importe quelle forme limite. La relation précédente s'écrit alors : $\int \frac{\delta Q}{T} = 0$.

3.b. • On peut considérer deux chemins (1) et (2) reliant A et B : $\int_{(1)} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(2)} \frac{\delta Q}{T} = 0$.

• Dire que l'intégrale ne dépend pas du chemin revient à dire qu'elle s'exprime en fonction d'une grandeur ne dépendant que des extrémités A et B, d'où l'existence d'une fonction $S(p, V)$... même si on ne connaît pas son expression.

◊ remarque : cette intégrale première est nommée "entropie" ; par ailleurs, le raisonnement envisagé ici pour un gaz peut se généraliser à un système quelconque.

