

COURS DE PHYSIQUE

THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE

JIMMY ROUSSEL

2024

Cours de thermodynamique classique – femto-physique.fr

JIMMY ROUSSEL, professeur agrégé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Copyright © 2024 Jimmy Roussel

 Ce document est sous licence *Creative Commons* «Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 4.0 International (CC BY-NC 4.0)».

Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/

Ce document est réalisé avec l'aide de *KOMA-Script* et \LaTeX en utilisant la classe *kaobook*.

1^{re} édition – Sept. 2023

Version en ligne – femto-physique.fr/thermodynamique

Preface

Ce cours se veut une introduction à la thermodynamique des systèmes macroscopiques en l'absence de réactions chimiques dans une première partie. L'objectif est essentiellement de présenter les fondements de la thermodynamique, et de montrer comment les utiliser pour calculer les quantités énergétiques et entropiques lors de différentes transformations.

Dans un futur que je souhaite aussi proche que possible, une deuxième partie abordera le concept de potentiel chimique si utile à la thermochimie.

En thermodynamique classique, le monde microscopique sous-jacent est complètement ignoré. Cependant, pour aider à la compréhension physique, quelques résultats de physique statistique sont présentés. Pour en savoir plus sur la physique statistique, voir le [cours associé](#).

Ce cours s'adresse plus particulièrement à des étudiants de premier cycle universitaire ou élèves des CPGE. Les candidats au CAPES ou à l'Agrégation peuvent y trouver également matière à réflexion.

Prérequis – Pour la bonne compréhension de ce cours, les connaissances suivantes sont indispensables :

- ▶ notions mécaniques : force, travail d'une force, énergie potentielle, énergie cinétique ;
- ▶ notions mathématiques : intégration, dérivation.

Jimmy Roussel

Table des matières

Preface	iii
Table des matières	v
1 INTRODUCTION	1
1^{RE} PARTIE – THERMOPHYSIQUE	5
2 APPROCHE THERMODYNAMIQUE	7
2.1 Description d'un système thermodynamique	7
2.2 Équations d'état	12
3 PREMIER PRINCIPE	19
3.1 Transformations thermodynamiques	19
3.2 Échanges énergétiques	21
3.3 Applications	25
4 CAPACITÉS THERMIQUES	29
4.1 Définitions	29
4.2 Capacités thermiques des corps denses	32
4.3 Cas des gaz parfaits	35
5 ENTROPIE	39
5.1 2nd principe de la thermodynamique	39
5.2 Bilans d'entropie	42
6 LES DIFFÉRENTES PHASES DU CORPS PUR	49
6.1 Diagramme de phases	49
6.2 Aspects énergétiques	57
6.3 Quelques applications	61
7 MACHINES THERMIQUES	65
7.1 Théorie des machines	65
7.2 Étude d'une machine frigorifique	69
7.3 Le moteur de Stirling	71
8 TRANSFERT THERMIQUE	75
8.1 Phénomène de diffusion thermique	75
8.2 La convection	80
8.3 Le rayonnement	84
8.4 Bilan thermique dans une conduite	84
9 CONSEQUENCES MATHÉMATIQUES DES PRINCIPES	89
9.1 Formulation différentielle des principes	89
9.2 Coefficients calorimétriques	92
9.3 Exemples d'application	94
Pour en savoir plus	101

Table des figures

1.2	1 ^{er} ouvrage de thermodynamique.	1
1.1	La machine à vapeur de James Watt (©Musée des arts et métiers).	1
2.1	Le système peut échanger avec l'extérieur, de l'énergie, de la matière et du volume.	7
2.2	Forces pressantes exercées sur une paroi mobile.	9
2.3	Origine microscopique de la pression.	9
2.4	Manomètre à liquide.	10
2.5	Transfert thermique.	11
2.6	Thermomètre à liquide.	11
2.7	Diagramme d'Amagat. Influence de la pression sur le produit pV_m de certains gaz.	11
2.8	Système en déséquilibre ou équilibre thermique.	13
2.9	Système en déséquilibre ou équilibre chimique.	13
2.10	Déséquilibre et équilibre mécanique.	13
2.11	Evolution de la pression dans un verre d'eau.	13
3.1	Compression réversible.	19
3.2	Compression brutale : les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre.	20
3.3	Transformation quasi statique mais non réversible.	21
3.4	Compression adiabatique.	21
3.5	Travail mécanique sur un câble.	23
3.6	Travail des forces de pression.	23
3.7	Interprétations géométriques.	24
3.8	Le calcul de ΔU ne dépend pas du chemin.	25
3.9	Description de la détente de Joule-Gay-Lussac.	26
3.10	Compression monotherme d'un gaz parfait.	27
4.1	Transformation isochore.	29
4.2	Transformation monobare.	30
4.3	Evolution des capacités thermiques de l'aluminium (tiré de [5]).	32
4.5	Calorimètre à vase Dewar.	33
4.4	Capacités thermiques de l'eau liquide sous 1 bar en fonction de la température.	33
4.6	Mesure de la capacité thermique d'un liquide par écoulement stationnaire calorifugé.	34
4.7	Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.	36
4.9	Dispositif de Clément et Desormes.	37
4.8	Détente adiabatique vue dans le diagramme de Clapeyron.	37
5.1	Expérience de Joule-Gay-Lussac.	39
5.2	Ilya Prigogine	40
5.3	Échange thermique.	41
5.4	Évolution monobare d'un corps décrit par les variables p , V et T	42
5.5	Transformation infinitésimale réversible.	44
5.6	Mélange de deux gaz parfaits.	45
6.1	Les différentes transitions du corps pur. Notez que la transition entre deux variétés allotropiques n'a pas de nom.	50
6.2	Diagramme d'état du soufre. Le solide existe sous deux variétés allotropiques.	51

6.3	Dispositif de l'expérience d'Andrews.	51
6.4	Isothermes d'Andrews de l'eau en échelle logarithmique.	51
6.5	Courbe de vaporisation dans le diagramme $p - T$	53
6.6	Diagramme pression-température du corps pur	54
6.7	Surface d'état et ses différentes projections.	55
6.8	Détermination du titre en vapeur dans un diagramme de Clapeyron.	56
6.9	Évolution du profil de la température au cours de l'expérience.	57
6.10	Transformation du calorimètre et son contenu.	58
6.11	Dispositif pour mesurer la chaleur latente de vaporisation.	58
6.12	Diagramme des frigoristes de l'eau. Notez l'axe logarithmique vertical.	60
6.13	Diagramme de l'eau.	62
6.14	Différentes stratégies pour stocker un fluide a l'état gazeux dans les conditions usuelles	63
6.15	Effet d'une augmentation de température sur un mélange liquide-gaz selon que v est supérieur ou inférieur à v_c	64
7.1	Schéma énergétique d'une machine monotherme.	66
7.2	Schéma énergétique d'un moteur ditherme.	66
7.3	Cycle de Carnot représenté dans les diagramme p-V et T-S	67
7.4	Schéma énergétique d'une machine frigorifique ditherme.	68
7.5	Schéma énergétique d'une pompe à chaleur.	68
7.6	Schéma d'un réfrigérateur.	69
7.7	Principe d'une machine frigorifique.	70
7.8	Diagramme de Clapeyron et des frigoristes du Chlorodifluorométhane	70
7.9	Les différentes phases du cycle de Stirling (A : piston de refoulement, B : piston moteur).	72
7.10	Cycle de Stirling décrit dans le diagramme de Watt	72
7.11	Cycle de Stirling idéalisé avec les différents transferts thermiques calculés.	73
8.1	Le flux thermique est le flux de la densité de courant thermique.	75
8.2	Courant thermique	76
8.3	Bilan d'énergie dans un problème à 1 dimension.	77
8.4	Flux thermique traversant un mur.	78
8.5	Profil de température dans un mur.	79
8.7	Convection dans un échangeur cylindrique.	81
8.6	Exemples illustrant la convection naturelle (© Wikipedia).	81
8.8	Influence de la convection sur le profil de température.	83
8.9	Bilan dans une conduite.	85
8.10	À gauche : échangeur co-courant. À droite : échangeur contre-courant.	87
9.1	Détente de Joule Gay-Lussac.	95
9.2	Rayonnement thermique à l'intérieur d'une enceinte thermalisée.	96
9.3	Attraction d'une lame diélectrique partiellement insérée entre les armatures d'un condensateur plan.	97

Liste des tableaux

2.1	Les différents types d'échange.	8
2.2	Quelques grandeurs intensives, formées par le rapport de deux grandeurs extensives.	8
2.3	Autres unités de pression couramment utilisées.	10

2.4	Volume molaire d'un gaz parfait.	16
3.1	Différents types de transformations.	19
4.1	Capacités thermiques à 25 °C de quelques solides monoatomiques.	32
4.2	Capacités thermiques de quelques gaz à température ambiante	36
6.1	Quelques points critiques.	52
6.2	Points triples de quelques corps purs.	54
6.3	Chaleurs latentes de fusion et de vaporisation pour quelques corps purs, à 1 bar.	57
8.1	Quelques valeurs de conductivité thermique à 20 °C.	76
8.2	Analogies thermo-électriques.	79
8.3	Grandeurs physiques impliquées dans le problème.	82

À la fin du 18^e siècle, l'essor de la machine à vapeur interroge la science. La recherche d'une meilleure efficacité de ces nouvelles machines thermiques bute sur un obstacle important : la science ne dispose d'aucune théorie pour expliquer comment la chaleur peut créer le mouvement. Il lui manque une théorie *Thermo-Dynamique*. C'est en 1824 qu'apparaît le premier ouvrage de Thermodynamique :

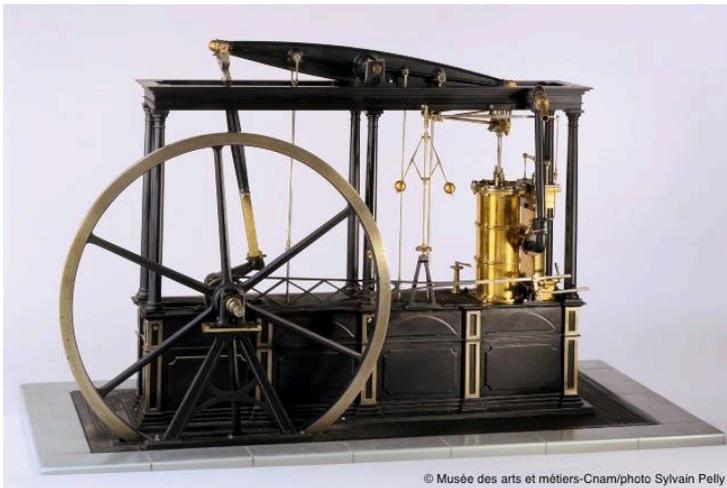


FIG. 1.1 : La machine à vapeur de James Watt (©Musée des arts et métiers).

Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance, de Sadi Carnot¹, traite des facteurs qui influencent le rendement des machines thermiques. Il établit la loi de Carnot qui est équivalente au **second principe de la thermodynamique**.

À partir des idées de Carnot, le physicien allemand Rudolf Clausius construit une théorie rigoureuse et cohérente dans laquelle il définit une nouvelle grandeur qu'il baptise **entropie**. Cette théorie, la *thermodynamique classique*, repose sur un petit nombre de principes et permet l'étude des systèmes macroscopiques et de leurs transformations dans le cadre d'une approche énergétique. C'est cette théorie qui est l'objet des deux premières parties de ce cours.

Cependant, la signification physique des principes de la thermodynamique et la véritable nature de la chaleur restaient quelque peu mystérieuse. Il a fallu attendre le développement de la **physique statistique**, notamment par Maxwell et Boltzmann, pour expliquer les fondements de la thermodynamique via une description statistique du monde microscopique[1].

Née à partir de questions techniques autour des machines thermiques, la thermodynamique est de nos jours une science aboutie dont l'étendue des applications n'a cessé de croître : la chimie, la cosmologie jusqu'au monde du vivant font appels aux concepts thermodynamiques.

1 : À ne pas confondre avec le 5^e président de la république française. Le physicien Sadi Carnot était l'oncle du président. Il meurt du choléra, 8 ans après la publication de son ouvrage.

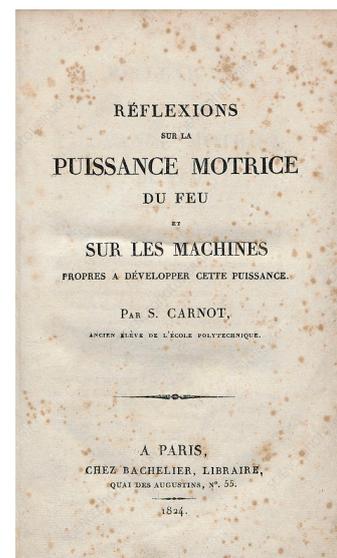


FIG. 1.2 : 1^{er} ouvrage de thermodynamique.

[1] : ROUSSEL (2013), *Fondements de la physique statistique*

La liste chronologique suivante fournit quelques jalons historiques relatifs aux progrès en thermodynamique.

- 1643 Evangelista Toricelli**, assistant de Galilée, résout le problème que le Grand-duc de Toscane soumet à Galilée en mettant en évidence la pression atmosphérique. Il invente à cette fin le baromètre de mercure.
- 1648 Blaise Pascal** cherchant à vérifier que c'est bien le poids de l'atmosphère qui pousse le mercure dans la colonne de Torricelli, envoie son beau frère Florin Périer, qui vit à proximité du Puy-de-Dôme, reprendre l'expérience de Torricelli. Périer vérifie que la hauteur de mercure diminue avec l'altitude ce qui confirme définitivement l'existence d'une pression atmosphérique.
- 1662 Robert Boyle** publie la loi qui porte son nom et qui stipule que le produit du volume par la pression est une constante à température constante. La loi de Boyle fut redécouverte indépendamment par le Français **Edme Mariotte** en 1676.
- 1714** L'allemand **Daniel Fahrenheit** adopte le thermomètre au mercure, en raison de la composition invariable de celui-ci, comparée à celle de l'alcool. Grâce à son thermomètre plus précis, il prouve que la température de l'eau pure en ébullition reste constante au cours du processus, mais dépend de la pression atmosphérique.
- 1738** Le suisse **Daniel Bernoulli** publie *Hydrodynamica*, ouvrage de mécanique des fluides dans lequel il explique l'origine de la pression des fluides à l'aide d'un modèle atomique. C'est la 1^{re} théorie cinétique des gaz.
- 1743** Le français **Jean Pierre Christin** présente un thermomètre à mercure avec une échelle divisée en 100 graduations dont le zéro est fixé à la température de la glace fondante et le 100 à celle de l'ébullition de l'eau. Cette échelle centigrade fut aussi utilisée par le savant suédois **Anders Celsius**, quoique Celsius inversait le sens de l'échelle.
- 1757** L'écossais **Joseph Black** introduit précisément la notion de capacité calorifique.
- 1780** L'écossais **James Watt** perfectionne la machine à vapeur de Newcomen et dépose un brevet pour son invention. Si l'utilité première de la machine à vapeur est de pomper l'eau des mines, elle trouva rapidement de nombreuses applications dans les usines de textiles et dans les transports.
- 1801** Le britannique **John Dalton** énonce la loi d'addition des pressions partielles d'un mélange gazeux. En 1802 il découvre la loi de dilatation des gaz en même temps que le français **Louis-Joseph Gay-Lussac**.
- 1812** Le mathématicien et physicien français **Joseph Fourier** remporte le prix de l'Académie des Sciences pour son traitement mathématique de la diffusion thermique. Pour cela, il met au point une technique appelée, de nos jours, analyse de Fourier.
- 1816** L'ingénieur écossais **Robert Stirling** invente le moteur à air chaud, désormais appelé *moteur stirling*, et met au point un dispositif (le *régénérateur*) qui améliore le rendement du moteur.
- 1819** **Nicolas Clément** et son beau-père **Charles Desormes** mesurent le facteur adiabatique γ de l'air.
- 1821** Le physicien allemand **Thomas Seebeck** découvre que l'on peut

transformer de l'énergie thermique en énergie électrique (effet Seebeck).

- 1824** Le français **Sadi Carnot** publie *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, considéré comme le premier ouvrage de thermodynamique. Le livre passe inaperçu et il faut attendre 10 ans avant que Émile Clapeyron, comprenant l'importance du traité de Carnot, en fasse la publicité.
- 1834** Le physicien français **Charles Peltier** découvre l'effet thermique qui porte son nom accompagnant le passage d'un courant électrique à travers la jonction de deux métaux de nature différente.
- 1843** **James Prescott Joule** réalise différentes expériences sur la nature de la chaleur et sa relation avec le travail électrique ou mécanique. Il mesure l'équivalent en travail de la chaleur nécessaire pour faire grimper un gramme d'eau d'un degré Celsius (la calorie) et trouve la valeur acceptée aujourd'hui à 1% près. Ces conclusions mèneront au premier principe de la thermodynamique qu'énoncera **Hermann Helmholtz** en 1847.
- 1852** Le physiologiste allemand **Adolph Eugen Fick** énonce les deux lois fondamentales de la diffusion moléculaire qui portent désormais son nom.
- 1854** L'allemand **Rudolph Clausius**, considéré comme le père de la thermodynamique classique introduit le concept d'*entropie* et énonce le second principe de la thermodynamique.
- 1860** Le physicien écossais **James Clerk Maxwell**, établit la loi de distribution statistique des vitesses moléculaires dans un gaz parfait.
- 1860** L'ingénieur français **Etienne Lenoir** fait breveter le premier moteur à deux temps à combustion interne.
- 1867** L'ingénieur allemand **Nikolaus Otto** réalise le premier moteur à explosion à quatre temps sur le principe énoncé par **Beau de Rochas**.
- 1869** L'irlandais **Thomas Andrews** introduit la notion d'isotherme critique et montre la continuité des états liquide et vapeur en étudiant le CO_2 .
- 1873** Le chimiste américain **Josiah Williard Gibbs** invente le concept de potentiel thermodynamique qui joue un rôle important en chimie.
- 1873** Le physicien néerlandais **Johannes van der Waals** élabore le premier modèle de gaz réel qui explique la transition gaz/liquide. Il recevra le prix Nobel de physique en 1910.
- 1877** L'Autrichien **Ludwig Boltzmann** donne une interprétation statistique de l'entropie.
- 1893** L'ingénieur allemand **Rudolf Diesel** conçoit un moteur qui utilise les sous-produits lourds du pétrole.
- 1907-1909** Le français **Jean Perrin**, s'appuyant sur les travaux d'**Albert Einstein** autour du mouvement brownien, valide définitivement l'hypothèse atomiste.
- 1920** Le chimiste allemand **Walther Nernst** reçoit le prix Nobel de chimie pour...
- 1931** Le chimiste norvégien **Lars Onsager** élabore une théorie des processus irréversibles qui lui vaut le prix Nobel en 1968. Il donne également la solution exacte du modèle d'Ising 2D en 1944.

- 1962** Le physicien soviétique **Lev Landau** reçoit le prix Nobel de physique pour ses contributions à l'étude théorique des transitions de phase.
- 1977** Le chimiste belge **Ilya Prigogine** reçoit le prix Nobel de chimie pour ses contributions sur la thermodynamique des systèmes hors d'équilibres et structures dissipatives.

1^{RE} PARTIE – THERMOPHYSIQUE

Version en ligne

femto-physique.fr/thermodynamique/approche-thermodynamique.php

2.1 Description d'un système thermodynamique

Objet d'étude

La thermodynamique étudie les **systèmes macroscopiques** constitués d'un très grand nombre de particules. Ce nombre N doit être suffisamment grand pour que les fluctuations liées à la nature microscopique sous-jacente puissent être complètement négligées. En pratique, avec $N \sim 10^{20}$ molécules, la loi des grands nombres nous enseigne que les fluctuations relatives sont de l'ordre de

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-10}$$

En d'autres termes, nous ne « voyons » que les effets moyens, et les fluctuations microscopiques sont négligeables, voire non mesurables.

Exemple

Isolons par la pensée un petit cube d'air d'arête 0,1 mm dans les conditions normales de pression et de température. Peut-on dire que ce système est un système thermodynamique ? Pour répondre à cette question, il suffit d'estimer N . Dans les conditions standards, 1 mole occupe environ 25 L. Le volume étant ici de 1×10^{-9} L, le cube contient 4×10^{-11} mol soit $N = 24 \times 10^{12}$ molécules. Les fluctuations relatives sont de l'ordre de $0,2 \times 10^{-6}$, largement négligeables. Ce système entre donc dans le cadre de la thermodynamique.

Le système est séparé de l'extérieur par une paroi réelle ou fictive. Selon la nature de cette paroi, certains échanges sont possibles ou interdits.

- ▶ Si la paroi est imperméable, le système est **fermé**.
- ▶ La paroi est dite adiabatique quand elle est imperméable à tout transfert thermique. Sinon, elle est dite diatherme.
- ▶ Enfin le système est **isolé** quand aucun échange avec l'extérieur n'est possible.

2.1 Description d'un système thermodynamique	7
Objet d'étude	7
Variables d'état	8
Notion de pression	9
Température absolue	11
2.2 Équations d'état	12
État d'équilibre	12
Variance	14
Le gaz parfait	15
Mélange de gaz parfaits	16

Ce petit volume que l'on peut traiter comme un point à notre échelle d'observation, reste macroscopique au sens de la thermodynamique. On parle d'échelle **mésoscopique**.

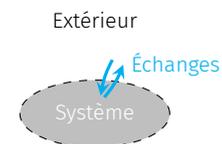


FIG. 2.1 : Le système peut échanger avec l'extérieur, de l'énergie, de la matière et du volume.

TAB. 2.1 : Les différents types d'échange.

Échange	matière	énergie thermique	volume	rien
Nature de la paroi	perméable	diatherme	déformable	imperméable, adiabatique et indéformable

Variables d'état

Pour rendre compte de l'état macroscopique du système, on utilise un petit jeu de paramètres mesurables que l'on appelle **variables d'état**. Ce jeu de paramètres dépend du système étudié et de ses transformations.

Exemple

Pour décrire un mélange gazeux $\{A_{(g)}, B_{(g)}\}$ on peut s'intéresser aux variables d'état suivantes :

- | | | |
|--|---------|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ▶ son volume V; ▶ sa pression p; ▶ sa température T; ▶ les nombres de mole n_A et | n_B ; | <ul style="list-style-type: none"> ▶ son énergie interne U; ▶ sa masse volumique ρ. |
|--|---------|--|

1 : Si une grandeur extensive X dépend des quantités de matière (n_1, n_2, \dots) des différents constituants du système, alors X vérifie la relation

$$X(kn_1, kn_2, \dots) = kX(n_1, n_2, \dots)$$

2 : À l'échelle mésoscopique bien sûr. Par exemple, la température n'a aucun sens à l'échelle de l'atome, mais peut être définie à l'échelle d'une bulle d'air de 1 mm^3 que l'on assimile à un point par rapport à notre échelle d'observation.

Parmi ces variables, on en distingue deux types :

- ▶ Celles qui varient comme la quantité de matière du système¹ sont dites **extensives**.
- ▶ Celles qui n'en dépendent pas sont dites **intensives**. Ces grandeurs, contrairement aux grandeurs extensives, peuvent être définies localement en chaque point du système².

Exemples

La masse, la quantité de matière, le volume, l'énergie sont des variables extensives.

La pression, la masse volumique, la température sont des variables intensives que l'on peut définir localement.

Si X_1 et X_2 sont deux grandeurs extensives, alors tout rapport X_1/X_2 est indépendant des quantités de matière et forme donc une grandeur intensive comme celles de la TAB. 2.2.

TAB. 2.2 : Quelques grandeurs intensives, formées par le rapport de deux grandeurs extensives.

Définition de la grandeur	Nature de la grandeur
$\rho = m/V$	masse volumique (kg m^{-3})
$v = V/m$	volume massique ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)
$V_m = V/n$	volume molaire ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
$M = m/n$	masse molaire (kg mol^{-1})
$x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$	fraction molaire (sans dimension)
$w_1 = m_1/(m_1 + m_2)$	fraction massique (sans dimension)
$e_c = \mathcal{E}_c/m$	énergie cinétique massique (J kg^{-1})

De la même manière, toute dérivée $\partial X_1/\partial X_2$ forme aussi une grandeur intensive. Nous verrons que la température et la pression sont de ce type.

Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes. Certaines sont liées par des relations de définition. Par exemple, si l'on connaît le volume V d'un système ainsi que sa masse volumique ρ , alors sa masse m en découle par la définition $m = \rho V$.

Il existe également des **lois empiriques** qui relient certaines variables d'état lorsque le système est dans un état d'équilibre : ce sont les **équations d'état** que nous voyons plus loin.

Notion de pression

Considérons une enceinte dans laquelle une paroi mobile sépare deux fluides. Du fait de l'agitation moléculaire sous-jacente, chaque fluide exerce une *action mécanique* sur la paroi, dite **force pressante**. Cette force est perpendiculaire à la paroi et d'autant plus grande que la surface de la paroi considérée est grande. Formellement, un élé-

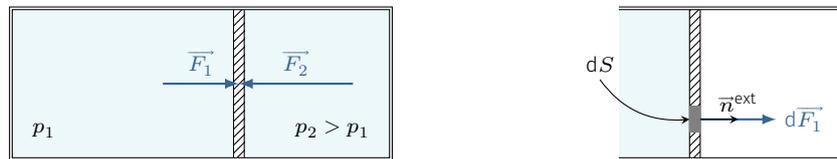


FIG. 2.2 : Forces pressantes exercées sur une paroi mobile.

ment de surface de la paroi, d'aire dS , subit une force

$$\overline{dF} = p(M) dS \vec{n}^{\text{ext}} \quad \heartsuit \quad (2.1)$$

où \vec{n}^{ext} est un vecteur normal dirigé vers l'extérieur du fluide. La grandeur p , appelée **pression**, est une propriété macroscopique définie en chaque point du fluide³. Elle représente une densité surfacique de force, et s'exprime par conséquent en N m^{-2} dans le Système international d'unités. Par définition, on nomme **pascal** (symbole Pa) cette unité, en hommage à Blaise Pascal.

³ : p est une grandeur locale; il s'agit donc d'une variable intensive.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} \quad \heartsuit \quad (2.2)$$

Interprétation microscopique

C'est à l'échelle microscopique qu'il faut chercher la signification de la pression. La pression a deux origines.

- Le choc des molécules sur la paroi. Les molécules en heurtant les parois de l'enceinte transfèrent de la quantité de mouvement et donc une force. À chaque choc, la force induite est d'autant plus intense que les molécules sont lourdes et que leur vitesse est importante. La force moyenne par unité de surface est appelée pression cinétique. On montre en physique statistique qu'elle vaut

$$p_c = \frac{1}{3} n^* m \overline{v^2}$$

où n^* est la densité volumique moléculaire (le nombre de molécules par m^3) et $\overline{v^2}$ le carré moyen de la vitesse des particules.

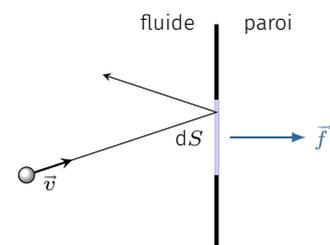


FIG. 2.3 : Origine microscopique de la pression.

TAB. 2.3 : Autres unités de pression couramment utilisées et quelques ordres de grandeur.

Unités	Équivalence en pascal
1 bar	1×10^5 Pa
1 atm	$1,013 \times 10^5$ Pa
1 torr = 1 mmHg	133,3 Pa
Pressions rencontrées dans la Nature	
Centre du Soleil	1×10^{16} Pa
Centre de la Terre	1×10^{11} Pa
Record Haute pression en labo	$1,5 \times 10^{10}$ Pa
Abysses des océans	1×10^8 Pa
Talons aiguilles	1×10^7 Pa
Atmosphère de la terre	1×10^5 Pa
Trompe à eau	1×10^3 Pa
Ultra vide en labo	1×10^{-12} Pa

- Les interactions entre molécules peuvent amplifier ou diminuer cette pression cinétique. Les collisions moléculaires l'augmentent alors que les interactions attractives de van der Waals la diminuent.

Finalement, la pression s'écrit

$$p = \frac{1}{3} n^* m \overline{v^2} + p_m$$

où p_m est la pression dite moléculaire liée aux interactions. Ce terme dépend de la taille des molécules et de la nature des interactions.

Il existe également d'autres unités encore très utilisées (TAB. 2.3). Par exemple, il est courant de mesurer la pression à l'aide d'un manomètre à liquide. Celui permet de relier une différence de pression à une dénivellation. On a

$$p - p_{\text{atm}} = \rho g h \quad (2.3)$$

On peut donc exprimer une pression en hauteur de colonne. Le torr

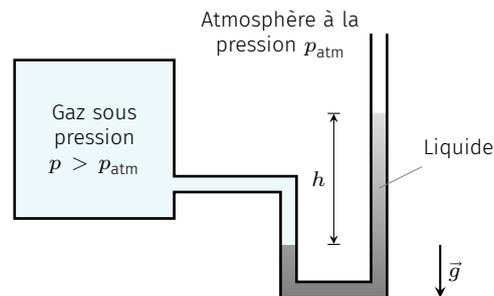


FIG. 2.4 : Manomètre à liquide.

est l'unité associée à une colonne de mercure. La correspondance est la suivante :

$$760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Exercice – Retrouver la loi (2.3) en faisant un bilan des forces sur la colonne de liquide de hauteur h , puis en traduisant l'équilibre mécanique.

Température absolue

Considérons par exemple deux fluides, notés 1 et 2, séparés par une paroi matérielle fixe. La paroi étant fixe aucun échange d'énergie macroscopique n'est possible. Cependant, à l'échelle microscopique, les molécules peuvent échanger de l'énergie par collision avec la paroi. Ce type d'échange microscopique est appelé **transfert thermique**. L'intensité de ce transfert thermique dépend notamment de la structure de la paroi.

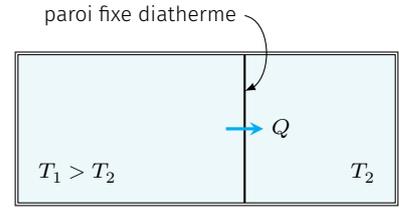


FIG. 2.5 : Transfert thermique.

Par définition, la température T est une **propriété macroscopique** qui vérifie :

- ▶ si $T_1 = T_2$, le système est à l'équilibre thermique et le transfert thermique est nul.
- ▶ si $T_1 > T_2$, on dit que 1 est plus chaud que 2. Il apparaît alors un transfert thermique dirigé de 1 vers 2.
- ▶ si $T_1 < T_2$, on dit que 1 est plus froid que 2. Il apparaît alors un transfert thermique dirigé de 2 vers 1.

Il existe différentes échelles de températures comme par exemple l'échelle centigrade basée sur la dilatation d'une colonne de mercure et qui repose sur un étalonnage à deux points : la glace fondante (0 degré centigrade) et le point d'ébullition de l'eau sous 1 atm (100 degré centigrade). L'intervalle entre ces deux points est ensuite divisé en cent parties égales. Toutefois, cette échelle permet le repérage de la température, mais pas sa mesure au sens strict. Par exemple le rapport de deux températures, exprimées en °C, n'a pas de sens.

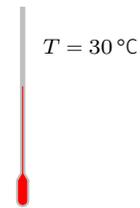


FIG. 2.6 : Thermomètre à liquide.

Dans ce cours on dira indifféremment degré centigrade ou degré celsius que l'on notera °C, mais il faut savoir qu'il s'agit en réalité de deux échelles légèrement différentes. Ces deux échelles ont le même zéro, cependant 100 degrés centigrade correspondent à 99,975 degrés celsius.

Depuis 1954, le système international a introduit l'échelle **kelvin** (K), qui repose sur la physique des gaz. En effet l'étude des gaz montre que le produit de la pression par le volume molaire d'un gaz en équilibre thermique varie de manière complexe avec la pression. Pour les faibles pressions, ces isothermes sont quasi rectilignes de sorte qu'il est simple d'extrapoler leur limite en $p = 0$. On remarque alors que tous les gaz à la même température présentent la même limite.

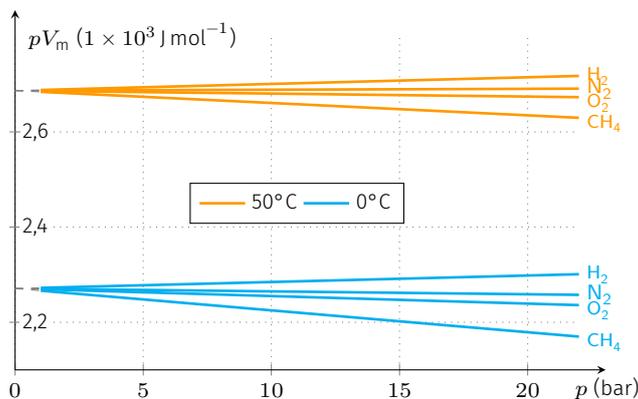


FIG. 2.7 : Diagramme d'Amagat. Influence de la pression sur le produit pV_m de certains gaz.

Autrement dit

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = f(T)$$

où $f(T)$ est une fonction croissante de la température. Le choix consiste à prendre $f(T) = RT$ où R est une constante à fixer. On aurait

pu choisir $R = 1$ par simplicité, mais on a préféré adopter $R \simeq 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour avoir

$$\Delta T(\text{kelvin}) = \Delta T(^{\circ}\text{C})$$

Aujourd'hui, c'est la constante de Boltzmann k_B et le nombre d'Avogadro N_A qui sont fixés. La constante R s'en déduit via

$$R = k_B N_A = 8,314\,462\,618 \dots \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

La valeur de R étant fixée il suffit de mesurer $\lim_{p \rightarrow 0} pV_m$ d'un gaz en contact avec de la glace fondante pour trouver que 0°C correspond à $273,15 \text{ K}$. Ainsi, on a la correspondance :

$$T(\text{kelvin}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \quad \heartsuit \quad (2.4)$$

et le zéro absolu se situe donc à $-273,15^{\circ}\text{C}$.

2.2 Équations d'état

État d'équilibre

Équilibre thermodynamique

Un système est à l'équilibre thermodynamique si l'ensemble des ses variables d'état n'évolue pas durant le temps où on l'observe, **et** s'il n'est l'objet d'aucun échange macroscopique avec l'extérieur.

Dans ce cours, on s'intéresse exclusivement aux propriétés des systèmes à l'équilibre thermodynamique.

Exemples de systèmes hors équilibre

- ▶ Un fil conducteur où circule un courant électrique n'est pas à l'équilibre parce qu'il y a un flux de charges et une dissipation thermique.
- ▶ Un morceau de métal reliant un corps chaud à un corps froid n'est pas à l'équilibre parce qu'un flux thermique traverse le métal depuis le corps chaud vers le corps froid.

Un système à l'équilibre présente en général une ou plusieurs **phases** dans lesquelles les variables intensives sont **uniformes et stationnaires**. L'équilibre thermodynamique est assuré grâce à des processus microscopiques qui permettent d'assurer l'uniformité des variables intensives. Passons en revue quelques processus d'importance.

Processus thermique – En présence d'un gradient thermique, un flux d'énergie thermique allant des zones chaudes vers les zones froides aura pour effet d'atténuer le gradient thermique initial : c'est l'équilibre thermique. En présence d'une paroi adiabatique, ce processus sera bloqué : on parle alors d'équilibre thermique frustré.

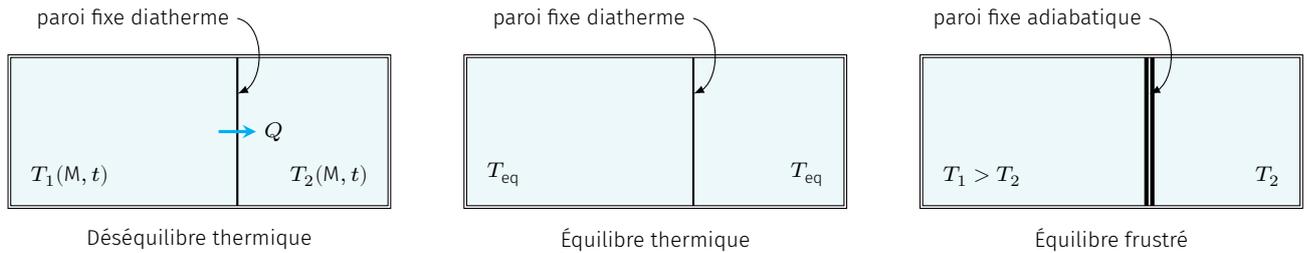


FIG. 2.8 : Système en déséquilibre ou équilibre thermique.

Processus diffusif – En présence d'un gradient de concentration, un courant de diffusion moléculaire aura pour effet d'atténuer les inhomogénéités de concentrations : c'est l'équilibre diffusif. Evidemment, en présence d'une paroi imperméable, ce processus est bloqué.

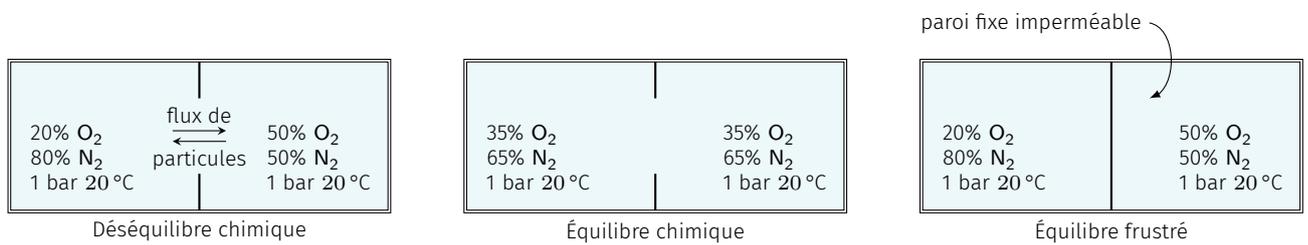


FIG. 2.9 : Système en déséquilibre ou équilibre chimique.

Processus mécanique – En présence d'un gradient de pression, une partie du système sera soumise à des forces qui le mettront en mouvement ce qui aura pour effet d'homogénéiser la pression : c'est l'équilibre mécanique.

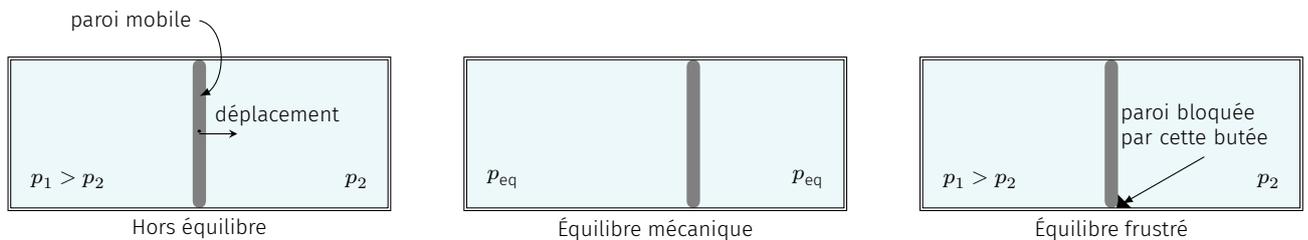


FIG. 2.10 : Déséquilibre et équilibre mécanique.

Toutefois, si en plus des forces de pression le système est soumis à un champ de forces volumiques extérieures comme la pesanteur, la pression ne sera plus homogène mais seulement continue.

Exemple

Considérons un verre d'eau au repos dans le champ de pesanteur et en équilibre thermique avec l'environnement qui impose une température de 20 °C. La température en tant que variable intensive est bien uniforme au sein de l'unique phase liquide du système. Cependant, l'équilibre mécanique de chaque partie du liquide impose que la pression augmente au fur et à mesure que l'on descend jusqu'au fond du verre. La pesanteur empêche la pression de rester uniforme : ici le champ de pression est stationnaire et continue à l'équilibre.

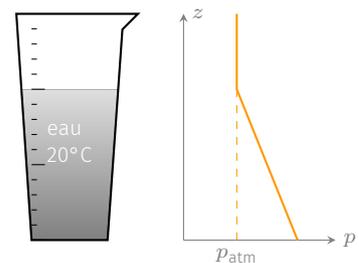


FIG. 2.11 : Evolution de la pression dans un verre d'eau.

Variance

Considérons un système thermodynamique présentant plusieurs phases et plusieurs constituants. L'équilibre thermodynamique de toutes les phases se traduit par l'existence de plusieurs relations entre les variables d'états : ce sont les **équations d'état**. En thermodynamique classique, c'est par une étude expérimentale que l'on détermine la forme de ces équations.

Ces relations impliquent que le nombre de variables indépendantes est en général faible. Les variables intensives (température, pression, variables de composition comme les fractions molaires ou les concentrations) présentent un intérêt car elles sont facilement contrôlables par l'expérimentateur et ne dépendent pas de la quantité de matière. Il est donc utile de connaître le nombre de variables intensives que l'on peut contrôler indépendamment. Ce nombre est appelé **variance** et noté \mathcal{V} . La règle de Gibbs permet le calcul de la variance d'un système.

Règle de Gibbs

Pour un système constitué de c constituants, présentant φ phases en équilibre thermique et mécanique et qui n'est le siège d'aucune réaction chimique, on a

$$\mathcal{V} = c + 2 - \varphi$$

Prenons par exemple un fluide monophasé composé d'un seul type de constituants (du méthane par exemple). On a

$$c = 1 \quad \varphi = 1 \quad \text{soit} \quad \mathcal{V} = 2$$

On dit que le système est **divariant**. Il n'y a que deux variables intensives indépendantes. Par exemple, la température T et le volume molaire V_m . Ainsi toute grandeur intensive doit s'exprimer en fonction de ces deux grandeurs. On pourra écrire

$$p = p(T, V_m) \quad \text{et} \quad \rho = \rho(T, V_m)$$

Exemple : l'équation de van der Waals

C'est l'équation d'état la plus simple pour décrire un fluide réel. On la doit à Johannes Diderik van der Waals qui obtint le prix Nobel de physique en 1910 pour ces travaux sur les gaz et les liquides. L'équation d'état qu'il propose s'écrit

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

où a et b sont deux paramètres empiriques qui dépendent de la nature des molécules constituant le gaz. Ce modèle a le mérite de prévoir la transition de phase liquide-gaz ainsi que la continuité liquide-gaz pour des températures supérieures à la température critique.

Notez que le modèle de van der Waals respecte le comportement de tout fluide réel, à savoir :

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV_m) = RT$$

Quant aux grandeurs extensives indépendantes, elles sont au nombre de φ , car il en faut une par phase pour décrire toute propriété extensive d'une phase. Dans notre exemple d'un fluide monophasé, on pourra choisir la masse m comme variable extensive indépendante, et toute grandeur extensive s'écrira

$$X = X(m, T, V_m) = m \times x(T, V_m)$$

Exercice – Considérons n moles d'hélium gazeux. On le décrit à l'aide des variables p, V, T, n et ρ . Quelles sont les expressions incorrectes :

- | | | |
|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| <input type="radio"/> $p(T, V)$. | | <input type="radio"/> $p(T, V, n)$. |
| <input type="radio"/> $\rho(p, T)$. | | <input type="radio"/> $V(p, T)$. |

Le gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle utilisé pour décrire les gaz aux basses pressions. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- ▶ les molécules ou atomes le constituant sont supposés ponctuels et sans interaction entre eux;
- ▶ les seules interactions sont celles entre les molécules et la paroi de l'enceinte qui enferme le gaz;
- ▶ à l'échelle microscopique le gaz est le siège d'un chaos moléculaire statistiquement homogène et isotrope.

Du fait de l'interaction négligeable entre les molécules, on peut dire que le modèle du gaz parfait donne le comportement limite de tous les gaz lorsque la distance intermoléculaire tend vers l'infini, c'est-à-dire lorsque la pression tend vers 0 :

$$\text{gaz parfait} = \lim_{V \rightarrow \infty} (\text{gaz réel}) = \lim_{p \rightarrow 0} (\text{gaz réel})$$

Or, la température thermodynamique est précisément construite à partir du comportement limite des gaz réels. Ainsi, pour un gaz parfait on a

$$pV_m = \lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)|_{\text{gaz réels}} = RT$$

Remplaçons le volume molaire par V/n et l'on obtient l'équation d'état du gaz parfait :

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ \text{Pa} \times \text{m}^3 &= \text{mol} \times \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times \text{K} \end{aligned} \quad \heartsuit \quad (2.5)$$

Ce modèle décrit bien les gaz tant que la pression reste faible et qu'on se situe loin de la transition de phase gaz-liquide.

Interprétation microscopique

Dans un gaz parfait, les molécules sont supposées ponctuelles et sans interaction entre elles. De ce fait la pression d'un gaz parfait se réduit à la pression cinétique

$$p_{\text{GP}} = p_c = \frac{1}{3} n^* m \overline{v^2}$$

Calculons l'énergie cinétique moyenne des molécules :

$$\bar{e}_c = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{p_{GP}}{n^*}$$

Utilisons l'équation d'état du gaz parfait et faisons intervenir le nombre d'Avogadro N_A :

$$\bar{e}_c = \frac{3}{2} \frac{nRT/V}{nN_A/V} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

L'énergie cinétique moyenne est donc proportionnelle à la température. Autrement dit, la température d'un gaz parfait mesure l'énergie cinétique liée au chaos moléculaire. On parle d'*agitation thermique*.

La constante R/N_A joue un rôle clé en physique statistique. On l'appelle *constante de Boltzmann* et la note k_B . On a donc

$$\bar{e}_c = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

De la loi (2.5), il découle plusieurs propriétés.

- Tous les gaz parfaits ont le même volume molaire dans les mêmes conditions de pression et de température puisque $V_m = RT/p$.

TAB. 2.4 : Volume molaire d'un gaz parfait.

Conditions	(0 °C, 1 atm)	(20 °C, 1 atm)
V_m	22,4 L	24 L

- Contrairement au volume molaire, la masse volumique d'un gaz parfait dépend de sa nature chimique. En effet

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{Mp}{RT}$$

La masse volumique est proportionnelle à la masse molaire.

- La densité d'un gaz, compare sa masse volumique à celle de l'air dans les mêmes conditions. Si l'on adopte le modèle du gaz parfait pour décrire les gaz, on a

$$d = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{M}{M_{\text{air}}} = \frac{M \text{ (en g mol}^{-1}\text{)}}{29}$$

Mélange idéal de gaz parfaits

Un mélange de gaz parfaits est idéal s'il n'y a pas d'interaction entre les molécules des différents gaz. L'ensemble se comporte alors comme un gaz parfait. Pour fixer les idées, prenons un mélange de deux gaz parfaits (1 et 2). On définit les **fractions molaires** par

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

On a bien sûr $x_1 + x_2 = 1$ par conservation de la matière.

La **pression partielle** est la pression qu'aurait un gaz s'il occupait tout le volume dans les mêmes conditions de pression et de température.

En appliquant la loi du gaz parfait, on obtient

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \frac{(n_1 + n_2) RT}{V} = x_1 p$$

de même $p_2 = x_2 p$.

Loi de Dalton

La pression totale d'un mélange idéal de gaz parfaits est la somme des pressions partielles des différents gaz constituant le mélange :

$$p = \sum_i p_i \quad \text{avec} \quad p_i = x_i p$$

D'après la règle de Gibbs, la variance vaut 3, ici. En effet,

$$c = 2 \quad \varphi = 1 \quad \text{soit} \quad \mathcal{V} = 3$$

Toutes les grandeurs intensives s'expriment en fonction de trois variables intensives indépendantes. Si l'on choisit T , p et x_1 , on peut écrire par exemple $\rho = \rho(T, p, x_1)$ et $V_m = V_m(T, p, x_1)$.

Exercice – Montrer que la masse volumique d'un mélange de deux gaz parfaits de masses molaires M_1 et M_2 vaut

$$\rho(T, p, x_1) = \frac{p}{RT} [M_2 + x_1(M_1 - M_2)]$$

Un système thermodynamique présente une propriété énergétique qui a la particularité d'être indépendant de l'observateur et de ne dépendre que d'un petit jeu de variables d'état. Cette *énergie interne* est l'acteur principal du *premier principe* de la thermodynamique.

Version en ligne

femto-physique.fr/thermodynamique/premier-principe.php

3.1 Transformations thermodynamiques

Transformation réversible

Une transformation thermodynamique est un processus qui fait passer le système d'un état d'équilibre initial (1) vers un nouvel état d'équilibre final (2).

On qualifie une transformation en fonction des conditions extérieures et/ou des conditions internes (TAB. 3.1). Une transformation particulière joue un rôle central en thermodynamique : la **transformation réversible**.

Définition

Un système évolue de façon réversible si :

- ▶ le système est continuellement en équilibre thermodynamique durant la transformation ;
- ▶ une modification infinitésimale d'une contrainte extérieure suffit à inverser le sens de la transformation.

Une transformation réversible est une idéalisation, car en réalité toute transformation suppose l'existence d'un déséquilibre initial pour faire évoluer le système. Il faut voir ce type de transformation comme un **processus limite**.

Exemple : compression isotherme réversible

Considérons une enceinte contenant un gaz séparé de l'extérieur par un piston mobile pouvant se déplacer sans frottement. La paroi est diatherme. L'extérieur impose une pression p_1 et une température T_1 . L'état thermodynamique initial est caractérisé par la pression p_1 et la température T_1 .

À partir de l'instant t_1 , on pousse *lentement* sur le piston de façon à ce que le piston se déplace à une vitesse quasi-nulle. La pression extérieure croît très lentement jusqu'à p_2 atteinte à l'instant t_2 . À chaque instant, le gaz est en équilibre avec l'extérieur car le temps de réponse du système

3.1 Transformations thermodynamiques	19
Transformation réversible	19
Transformation irréversible	20
3.2 Échanges énergétiques	21
Premier Principe	21
Travail	22
Transfert thermique	24
Conséquences	25
3.3 Applications	25
Détente dans le vide	25
Compression monotherme	27

Transformation	Contrainte
monobare	$p^{\text{ext}} = \text{constante}$
monotherme	$T^{\text{ext}} = \text{constante}$
isotherme	$T = \text{constante}$
isobare	$p = \text{constante}$
isochore	$V = \text{constante}$
cyclique	état initial = état final

TAB. 3.1 : Différents types de transformations.

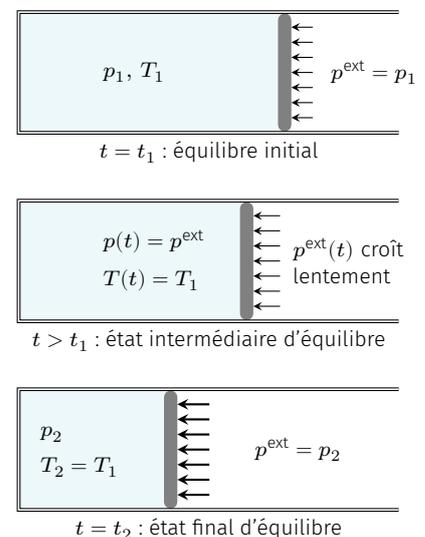


FIG. 3.1 : Compression réversible.

est beaucoup plus court que la durée de la compression.

Si l'on décroît lentement la pression extérieure pour revenir à la pression p_1 , le gaz va repasser par les mêmes états d'équilibre pour revenir à l'état (p_1, T_1) . La transformation est réversible.

Transformation irréversible

La transformation réversible suppose réunies deux conditions. Si au moins une des deux conditions n'est pas vérifiée, alors la transformation est irréversible.

Les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre – Par exemple, imaginons une enceinte constituée d'un gaz en équilibre thermodynamique. La pression et la température sont initialement uniformes et stationnaires. Les parois de l'enceinte sont adiabatiques et un piston mobile assure l'équilibre mécanique initiale : $p = p^{\text{ext}}$. À $t = t_0$, la pression extérieure augmente brutalement de p^{ext} à $p^{\text{ext}} + \Delta p$. Ce déséquilibre met en mouvement le piston et le gaz passe par des états où sa densité, sa température et même sa pression ne sont plus, ni uniformes ni stationnaires. Il faut un certain temps, après que le piston se soit immobilisé pour que les paramètres intensifs s'égalisent en tout point du système. Si on relâche la surpression ($p^{\text{ext}} + \Delta p \rightarrow p^{\text{ext}}$), le gaz évolue sans passer par des états d'équilibre, et atteint un état d'équilibre **différent** de l'état initial. La transformation n'est pas réversible.

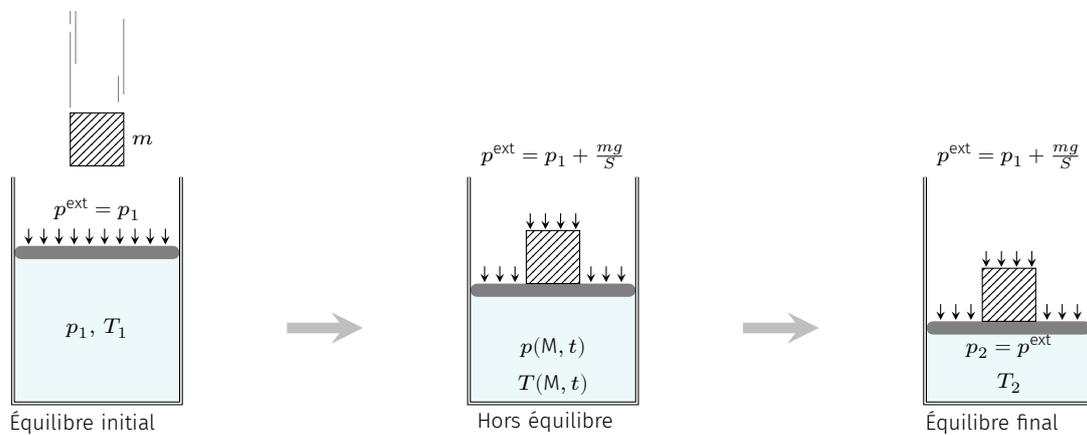


FIG. 3.2 : Compression brutale : les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre.

On peut passer par une succession d'états d'équilibre sans que ce soit réversible – Reprenons l'exemple qui nous a servi à illustrer la transformation réversible, et imaginons la présence de frottements solides entre le piston et les parois de l'enceinte. Déplaçons de manière quasi statique le piston en augmentant progressivement la pression extérieure. Si l'on note f l'ensemble des forces de frottement qui agit sur le piston d'aire S , l'équilibre des forces se traduira par :

$$p^{\text{ext}} = \begin{cases} p + \frac{f}{S} & \text{pendant la compression} \\ p - \frac{f}{S} & \text{pendant la détente} \end{cases}$$

Si l'on impose une pression extérieure qui croît à partir de p_1 puis décroît jusqu'à p_1 , on constate que la pression du gaz elle ne reviendra pas à la valeur initiale (A et B ne sont pas à la même pression). Lorsque la pression extérieure commence à décroître, le piston lui reste immobile car il faut attendre que la différence de pression dépasse un certain seuil pour mettre en mouvement le piston. De ce point de vue, une modification infinitésimale de la pression extérieure ne suffit pas à inverser le sens de la transformation. La transformation est ici **quasi statique** mais **non réversible** du fait des frottements.

Causes d'irréversibilités

Une transformation est d'autant plus irréversible qu'elle est le siège de :

- ▶ phénomènes dissipatifs (frottement, viscosités, etc.)
- ▶ gradients de concentration (diffusion), de température (diffusion thermique), de pression (déséquilibre mécanique), etc.

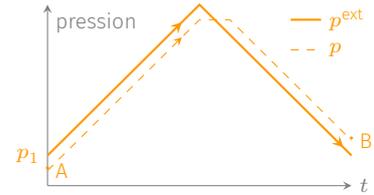
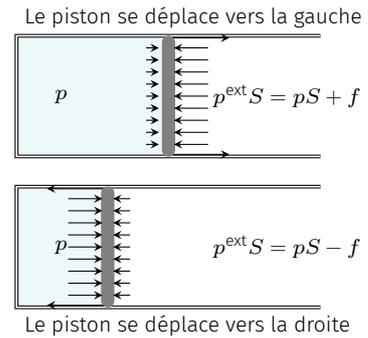


FIG. 3.3 : Transformation quasi statique mais non réversible.

3.2 Échanges énergétiques

Premier Principe

Expérience

Plaçons un gaz parfait dans une enceinte adiabatique munie d'un piston mobile. À $t = 0$ on exerce une force supplémentaire \vec{F} sur le piston, ce qui comprime le gaz. Ce dernier subit une transformation irréversible qui l'amène à un nouvel état d'équilibre.

Du point de vue énergétique, on a fourni un travail mécanique ($W^{\text{ext}} = \int \vec{F} \cdot d\vec{\ell} > 0$) mais l'énergie cinétique macroscopique du gaz à l'état initial et final est nul puisque le gaz est au repos du point de vue macroscopique. Il semble donc y avoir une contradiction avec le théorème de l'énergie cinétique :

d'un côté $\mathcal{E}_c \text{ initiale} = \mathcal{E}_c \text{ finale}$ et de l'autre $\Delta \mathcal{E}_c = W^{\text{ext}} > 0$

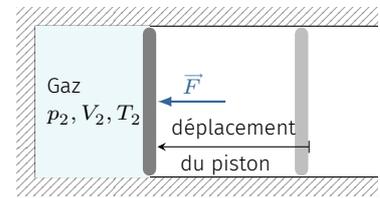


FIG. 3.4 : Compression adiabatique.

Pour lever ce paradoxe, il faut comprendre que le travail fourni a été converti en une forme d'**énergie microscopique**. En effet, il y a deux échelles qui peuvent faire l'objet d'échange d'énergies. Ici l'énergie cinétique présente une part liée au mouvement collectif (macroscopique) et une autre part liée au chaos moléculaire (microscopique) :

$$\Delta(\mathcal{E}_c^{\text{macro}} + \mathcal{E}_c^{\text{micro}}) = W^{\text{ext}} > 0 \quad \text{d'où} \quad \Delta(\mathcal{E}_c^{\text{micro}}) = W^{\text{ext}} > 0$$

La compression adiabatique s'accompagne donc d'une augmentation de l'agitation moléculaire, ce qui conduit à l'augmentation de la température.

Le lecteur attentif aura sans doute noté que le théorème de l'énergie cinétique ne s'écrit pas $\Delta \mathcal{E}_c = W^{\text{ext}}$, mais plutôt $\Delta \mathcal{E}_c = W^{\text{ext}} + W^{\text{int}}$,

1 : Par exemple, l'interaction de van der Waals entre deux molécules est décrite par une énergie potentielle de la forme $e_p = -C/r^6$.

avec W^{int} le travail des forces internes au système. Dans notre expérience de pensée, il s'agissait d'un gaz parfait, c'est-à-dire un système pour lequel on néglige toute interaction intermoléculaire. C'est pourquoi on a bien $\Delta\mathcal{E}_c = W^{\text{ext}}$. En revanche, dans les systèmes réels, les molécules interagissent à l'échelle microscopique *via* un potentiel d'interaction¹ et l'on peut écrire $W^{\text{int}} = -\Delta\mathcal{E}_p^{\text{int}}$, de sorte que pour une compression adiabatique, on écrirait

$$\Delta(\mathcal{E}_c^{\text{macro}} + \underbrace{\mathcal{E}_c^{\text{micro}} + \mathcal{E}_p^{\text{int}}}_{\text{énergie interne}}) = W^{\text{ext}} > 0$$

Finalement, notre bilan d'énergie doit tenir compte d'une contribution microscopique appelée **énergie interne**, et notée U .

La thermodynamique postule que ce concept d'énergie interne est général, et qu'en plus elle n'est fonction que des variables d'état.

Premier Principe

Tout système thermodynamique présente une énergie propre, notée \mathcal{E} , aux propriétés suivantes :

- ▶ \mathcal{E} se conserve si le système est isolé ;
- ▶ \mathcal{E} est la somme de l'énergie cinétique macroscopique et de l'énergie interne liée à des degrés de liberté microscopiques :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c^{\text{macro}} + U$$

- ▶ U est une grandeur additive et extensive, fonction des variables d'état.

En conséquence, l'énergie interne d'un système thermodynamique est définie de la même façon pour tous les observateurs : elle n'est pas liée à un référentiel d'étude particulier.

[2] : LE HIR (1995), « L'énergie interne est-elle une grandeur extensive ? »

La physique statistique montre que l'extensivité de l'énergie interne n'est assurée que si les interactions intermoléculaires sont de courte portée. C'est en général le cas, mais il existe des systèmes où certaines interactions intermoléculaires sont de portée macroscopique. Dans une étoile, par exemple, l'interaction gravitationnelle entre les particules donne lieu à une contribution gravitationnelle de l'énergie interne qui n'est pas extensive. C'est pourquoi certains auteurs[2] recommandent d'exclure ce type de contribution et définissent l'énergie propre ainsi :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c^{\text{macro}} + U + \mathcal{E}_p^{\text{int,macro}}$$

où $\mathcal{E}_p^{\text{int,macro}}$ désigne l'énergie potentielle d'interaction moléculaire associée à des interactions de portée macroscopique.

Transfert macroscopique ou travail

Les échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur peuvent être de nature microscopique ou macroscopique. On notera W tout transfert d'énergie qui peut s'interpréter comme le **travail mécanique**

de forces macroscopiques qui s'appliquent au système. On adopte la convention suivante :

- ▶ $W > 0$ quand le système reçoit de l'énergie;
- ▶ $W < 0$ quand le système en donne.

Pour une transformation infinitésimale, le travail s'écrira

$$\delta W = Y^{\text{ext}} dX$$

où Y^{ext} est un paramètre intensif qui décrit l'action de l'extérieur, et X une variable extensive du système. On dit que Y et X sont des *variables conjuguées*. Pour calculer le travail échangé avec le système il faut intégrer le long du chemin suivi par la transformation :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{(1)}^{(2)} Y^{\text{ext}} dX$$

Notez que le résultat de cette intégrale dépend a priori de la nature de la transformation, car les forces extérieures ne dérivent pas nécessairement d'une énergie potentielle².

Passons en revue quelques exemples.

Travail d'une traction – Considérons un câble tendu en équilibre thermodynamique caractérisée par sa température T , la longueur ℓ et sa tension F . Un Opérateur exerce une force de traction \vec{F}^{ext} ce qui produit l'allongement du câble. Le travail fourni s'écrit

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{(1)}^{(2)} F^{\text{ext}} d\ell$$

Pour effectuer le calcul il est nécessaire de connaître la fonction $F^{\text{ext}}(\ell)$.

Travail des forces de pression – Imaginons un fluide dans une enceinte dont une partie de la paroi est mobile. L'environnement extérieur agit sur cette partie mobile *via* une force de pression p^{ext} . Si l'on note S l'aire de la paroi mobile et dx son déplacement infinitésimal, le travail des forces de pression s'écrit

$$\delta W = F^{\text{ext}} dx = p^{\text{ext}} S dx$$

Pendant cette transformation infinitésimale, le volume du système varie de $dV = -Sdx$, le signe - traduisant le fait que V diminue quand x augmente. Finalement, on obtient

$$\delta W = -p^{\text{ext}} dV \quad \text{soit} \quad W = - \int_{(1)}^{(2)} p^{\text{ext}} dV \quad \heartsuit \quad (3.1)$$

Là encore, pour effectuer le calcul il faut connaître la relation $p^{\text{ext}}(V)$.

2: De ce fait, le travail infinitésimal ne s'exprime pas comme la différentielle d'une fonction. C'est pourquoi, on utilise la notation δW et non dW qui est à réserver aux différentielles totales exactes.

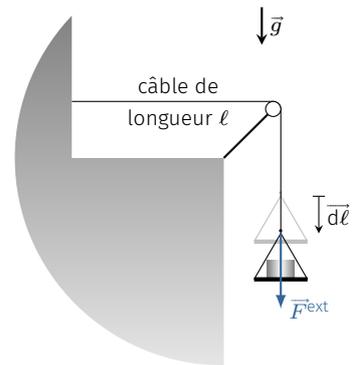


FIG. 3.5 : Travail mécanique sur un câble.

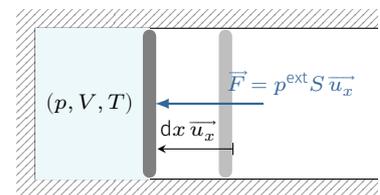


FIG. 3.6 : Travail des forces de pression.

Exemple : transformation monobare

Considérons un système présentant un volume initial V_1 et évoluant vers un nouvel état d'équilibre de volume V_2 . Durant cette transformation la pression extérieure est maintenue constante $p^{\text{ext}} = p_0$. Dans ce cas, le système a reçu de la part des forces de pression, un transfert d'énergie

$$W = - \int_{(1)}^{(2)} p^{\text{ext}} dV = -p_0 \int_{V_1}^{V_2} dV = p_0(V_1 - V_2)$$

Si $V_2 < V_1$, les forces pressantes ont produit un travail moteur, c'est pourquoi $W > 0$.

Dans le cas d'une transformation réversible, le système est à l'équilibre mécanique avec l'extérieur de sorte qu'à chaque instant $p^{\text{ext}} = p$. On a donc

$$W^{\text{rev}} = - \int_{(1)}^{(2)} p dV$$

où p est donné par l'équation d'état du système. Géométriquement, $|W|$ correspond à l'aire sous la courbe du graphe $p(V)$. Si le système

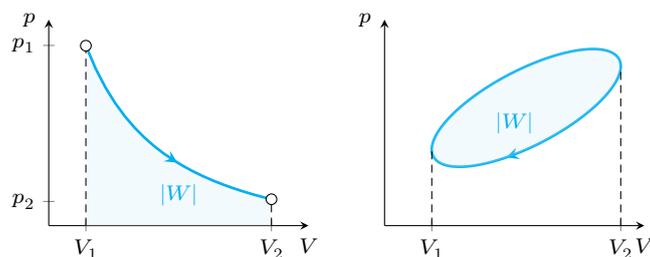


FIG. 3.7 : Interprétations géométriques.

décrit un cycle dans l'espace $p - V$, alors on retiendra que :

- ▶ l'aire du cycle correspond au travail échangé pendant un cycle;
- ▶ si le cycle est décrit dans le sens horaire, ce travail est fourni par le système;
- ▶ sinon, il est reçu.

Transfert thermique**Définition**

On appelle Q , transfert thermique reçu par le système, tout échange d'énergie qui ne peut s'exprimer comme un travail macroscopique. Autrement dit,

$$Q \stackrel{\text{def}}{=} \Delta\mathcal{E} - W$$

Q s'exprime donc en joules dans le Système international d'unités.

Ce transfert thermique, ou *chaleur*, se déroule à un niveau microscopique, via différents modes, comme :

- ▶ la conduction : transfert d'énergie thermique lié à un gradient de température sans déplacement de matière;
- ▶ la convection : transfert thermique associé au mouvement d'un fluide;

- le rayonnement : transport d'énergie par onde électromagnétique.

Conséquences

Comme il n'existe que deux modes de transferts (macroscopique ou thermique), la conservation de l'énergie se traduit par la relation :

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{finale}} - \mathcal{E}_{\text{initiale}} = W + Q \quad \heartsuit \quad (3.2)$$

Nous nous placerons souvent dans la situation où le système est au repos dans ses états initial et final. Dans ce cas, le premier principe prendra la forme

$$U_{\text{finale}} - U_{\text{initiale}} = W + Q$$

Formulation différentielle du premier principe – Le premier principe énonce que l'énergie est une fonction d'état. Par conséquent, sa variation entre deux états d'équilibre **ne dépend pas du type de processus** qui a permis de transformer le système. On peut donc toujours envisager une transformation réversible pour calculer la variation d'énergie. Il faut juste veiller à ce que la transformation réversible choisie soit compatible avec l'état initial et l'état final.



FIG. 3.8 : Le calcul de ΔU ne dépend pas du chemin.

Entre deux états d'équilibres successifs le long d'un chemin réversible, on a

$$dU = \delta W^{\text{rev}} + \delta Q^{\text{rev}} = \underbrace{-p dV}_{\text{pression}} + \underbrace{Y dX}_{\text{autre}} + \underbrace{\delta Q^{\text{rev}}}_{\text{thermique}}$$

Par intégration, on obtient $\Delta U = \int_{\text{rev}} -p dV + Y dX + \delta Q^{\text{rev}}$.

3.3 Applications

Détente de Joule Gay-Lussac

En 1806 Gay-Lussac³ réalise une expérience qui consiste à détendre un gaz dans le vide. Plus précisément, deux récipients aux parois adiabatiques peuvent être mis en communication par ouverture d'un robinet. L'un contient un gaz à la pression p_1 , l'autre est vide. À l'ouverture du robinet, le gaz se détend de façon irréversible. On cherche à mesurer la variation de température entre l'état initial et l'état final.

Cette expérience a été reprise par Joule en 1845, et Hirn en 1865, lesquels confirmèrent les premières conclusions de Gay-Lussac, à savoir :

³ : Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850) : physicien chimiste français connu pour ses études sur les gaz.

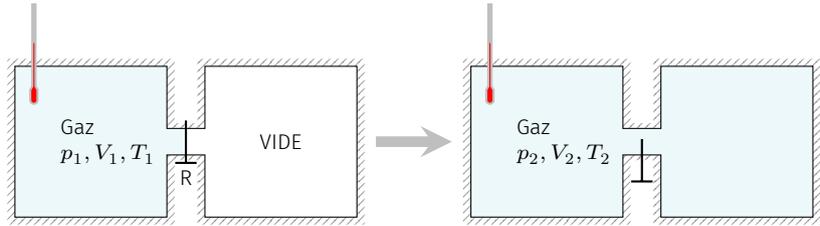


FIG. 3.9 : Description de la détente de Joule-Gay-Lussac.

- La détente s’accompagne d’une légère variation de température qui dépend de la nature du gaz et des conditions initiale et finale. Par exemple, la détente d’une mole de dioxyde de carbone initialement à 20 °C et a 1 atm s’accompagne d’une variation de $\Delta T = T_2 - T_1 = -0,27\text{ °C}$ lorsque le volume double.
- Lorsque la pression initiale tend vers 0, la variation ΔT tend vers 0.

En d’autres termes, lorsque le gaz tend vers le gaz parfait alors la détente de Joule-Gay-Lussac ne s’accompagne d’aucune variation de température. Ce fait expérimental a une conséquence sur l’énergie interne d’un gaz parfait. En effet, que dit le premier principe ?

Les forces de pesanteur ne travaillent pas non plus.

$$\Delta \mathcal{E}_c + \Delta U = W + Q \quad \text{avec} \quad \begin{cases} Q = 0 & \text{adiabatique} \\ W = 0 & \text{détente dans le vide} \\ \Delta \mathcal{E}_c = 0 \end{cases}$$

Il en découle que $U_{\text{finale}} = U_{\text{initiale}}$ lors d’une détente de Joule Gay-Lussac. Or, l’énergie interne, en tant que fonction d’état, ne dépend que⁴ de n , T et V . Par conséquent, la température finale T_2 vérifie l’équation

$$U(n, T_1, V_1) = U(n, T_2, V_2)$$

Dans le cas d’un gaz parfait, on a $T_1 = T_2$. Le gaz parfait vérifie donc la propriété :

$$U(n, T_1, V_1) = U(n, T_1, V_2) \quad \forall (V_1, V_2)$$

ce qui signifie que l’énergie interne d’un gaz parfait ne dépend pas du volume, mais seulement de la température et de sa quantité de matière (ou de sa masse). Il s’agit de la *première loi de Joule*.

Le gaz parfait

Un gaz parfait présente deux propriétés :

$$\begin{cases} pV = nRT & \text{équation d'état} \\ U_{\text{GP}} = U(n, T) & \text{1ère loi de Joule} \end{cases}$$

Interprétation microscopique

La première loi de Joule est présentée ici comme un fait expérimental. On peut cependant lui donner une assise théorique grâce à un modèle microscopique. En effet, si nous considérons un gaz parfait monoatomique, l’énergie interne se résume à la somme des énergies cinétiques des par-

4 : La variance vaut 2 ici. Choisissons la température T et le volume molaire V_m comme variables intensives. L’énergie interne en tant que fonction extensive se met sous la forme $U = nf(T, V_m)$. Comme $V_m = V/n$, on peut aussi écrire $U = U(n, T, V)$.

ticules :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \bar{v}_i^2$$

où \bar{v}_i sont les vitesses des particules. L'énergie est une quantité aléatoire du fait du caractère aléatoire des vitesses (hypothèse du chaos moléculaire). Cependant, dans l'approximation thermodynamique les fluctuations sont invisibles à l'échelle macroscopique, et l'énergie interne se confond avec l'énergie moyenne :

$$U = \bar{E} = \sum_{i=1}^N \bar{e}_c$$

Or, on a vu que l'énergie cinétique moyenne des particules était proportionnelle à la température via la relation $\bar{e}_c = \frac{3}{2} k_B T$. On trouve donc

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

ce qui manifestement ne dépend que des variables T et n . Le modèle statistique va donc plus loin que la thermodynamique classique en prévoyant que l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est proportionnelle à la température.

Attention, cette formule n'est plus valide pour un gaz polyatomique, car l'énergie cinétique moléculaire présente une contribution due aux mouvements de rotation et de vibration. Quand on tient compte de ces degrés de liberté on trouve une énergie interne supérieure à $\frac{3}{2} n R T$ mais qui respecte toujours la première loi de Joule.

Compression isotherme d'un gaz parfait

Plaçons un gaz parfait dans une enceinte diatherme munie d'un piston mobile sans frottement de masse négligeable. Comprimons le gaz de façon à ce que la pression passe de la valeur $p_1 = 1$ bar à $p_2 = 2$ bar, la température extérieure restant constante. Envisageons deux types de compressions.

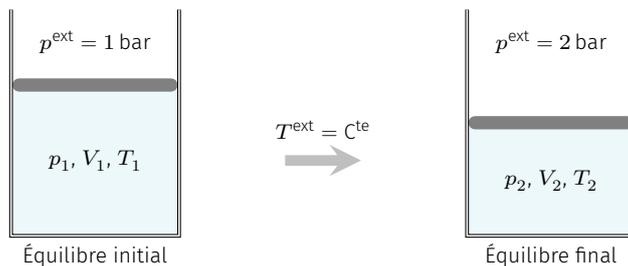


FIG. 3.10 : Compression isotherme d'un gaz parfait.

Compression réversible – la transformation est une succession d'états d'équilibre durant laquelle à chaque instant l'équilibre thermique et l'équilibre mécanique du piston se traduisent par

$$T = T^{\text{ext}} = C^{\text{te}} \quad \text{et} \quad p^{\text{ext}} = p = \frac{nRT^{\text{ext}}}{V}$$

Appliquons le premier principe entre l'état initial et final :

$$\Delta U = U(n, T^{\text{ext}}) - U(n, T^{\text{ext}}) = 0 = Q + W$$

5 : Les forces de pesanteur travaillent également, puisque le barycentre du gaz descend. Cependant, un calcul d'ordre de grandeur permet de montrer que la variation d'énergie potentielle de pesanteur est négligeable devant les autres transferts d'énergie.

Le transfert thermique est donné par $Q = -W$ avec W le travail des forces de pression⁵. L'évolution étant quasi-statique on a

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT^{\text{ext}}}{V} \, dV = -nRT^{\text{ext}} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Ici, vu que la température du gaz reste constante, on a $p_1 V_1 = p_2 V_2$, c'est-à-dire $V_2/V_1 = p_1/p_2 = 1/2$. Finalement, on obtient

$$W = nRT^{\text{ext}} \ln 2 \quad \text{et} \quad Q = -nRT^{\text{ext}} \ln 2 < 0$$

Il y a évacuation de chaleur pendant la compression.

Compression monotherme irréversible - À $t = 0$, on impose $p^{\text{ext}} = p_2 > p_1$, par exemple en posant brutalement une grosse masse sur le piston. Durant, la transformation, la température et la pression varient de façon complexe en chaque point du gaz et au cours du temps : la transformation n'est pas quasi-statique. Toutefois, on connaît l'état final d'équilibre :

$$p_2 = 2 \text{ bar} \quad \text{et} \quad T_2 = T^{\text{ext}} \quad \text{d'où} \quad p_2 V_2 = p_1 V_1$$

Le premier principe donne le même résultat que précédemment, à savoir $\Delta U = 0 = Q' + W'$. La différence réside dans les transferts, car la transformation est différente. Calculons le travail des forces pressantes :

$$W' = - \int_{V_1}^{V_2} p^{\text{ext}} \, dV = -p_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_2(V_2 - V_1) = V_1(p_2 - p_1)$$

On a supposé $p_2 = 2p_1$ d'où $W' = p_1 V_1 = nRT^{\text{ext}}$. Ainsi, cette compression monotherme provoque aussi une évacuation d'énergie thermique $Q' = -nRT^{\text{ext}}$. On remarque que $|Q'| > |Q|$.

De plus, on laisse au lecteur le soin de vérifier que si l'on enlève la masse posée sur le piston (on impose $p^{\text{ext}} = p_1$), le gaz reviendra dans son état d'équilibre⁶ initial, sans toutefois repasser par le chemin emprunté pendant la compression. Notamment, durant la phase de détente le système ne va pas récupérer toute l'énergie thermique perdue pendant la phase de compression. On montre que $Q'' = \frac{1}{2}nRT^{\text{ext}}$ durant la détente. Ainsi, lors de la transformation cyclique irréversible $(p_1, V_1, T^{\text{ext}}) \rightarrow (p_2, V_2, T^{\text{ext}}) \rightarrow (p_1, V_1, T^{\text{ext}})$, le système aura perdu une énergie thermique égale à $|Q' - Q''| = \frac{1}{2}nRT^{\text{ext}}$. Cette énergie thermique est irrécupérable ; on parle d'énergie dégradée.

De manière générale, plus une transformation est irréversible, plus on dégrade de l'énergie.

6 : En effet, la loi du gaz parfait implique $p_1 V_{\text{finale}} = nRT^{\text{ext}}$ d'où $V_{\text{finale}} = V_1$.

Version en ligne

femto-physique.fr/thermodynamique/capacites-thermiques.php

4.1 Définitions

Capacité thermique isochore

Considérons un système **fermé, homogène et de composition invariable**. Pensez par exemple à un bloc de fer, un volume d'eau ou à un volume d'air. On suppose que seules les forces de pression travaillent de sorte que ces systèmes sont décrits par les variables p, V, T .



- 4.1 Définitions 29
 - Capacité isochore 29
 - Capacité isobare 30
- 4.2 Capacités thermiques des corps denses 32
 - Cas des solides 32
 - Cas des liquides 33
 - Méthodes de mesure 33
- 4.3 Cas des gaz parfaits 35
 - Relation de Mayer 35
 - Lois de Laplace 36
 - Méthodes de mesure 37

FIG. 4.1 : Transformation isochore.

Chauffons un tel système en maintenant son volume constant. Lors de ce processus isochore, le système reçoit un transfert thermique

$$Q_v = \Delta U \quad \text{car} \quad W = - \int p^{\text{ext}} dV = 0$$

Imaginons maintenant un chemin réversible fictif qui part de l'état initial (p_1, V, T_1) pour arriver vers l'état final (p_2, V, T_2) . Au cours de cette transformation, la variation d'énergie interne entre deux états d'équilibre voisins s'écrit

$$dU = U(T + dT, V, n) - U(T, V, n) = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, n} dT$$

Si le système présente c constituants différents, on a $U = U(T, V, n_1, \dots, n_c)$, et pour une évolution isochore à composition fixée, on a $dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, n_1, \dots, n_c} dT$ que l'on écrira $dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, n} dT$ pour simplifier.

Définition

La capacité thermique isochore est une propriété extensive définie par

$$C_v \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, n} \quad \text{en J/K}$$

Cette grandeur dépend a priori de T et V .

On en déduit

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad \heartsuit \quad (4.1)$$

La capacité thermique isochore est une propriété extensive. Il est alors naturel de définir les grandeurs molaires et massiques corres-

pondants :

$$\underbrace{C_v}_{\text{J K}^{-1}} = \underbrace{n \times C_{v,m}}_{\text{mol} \times \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \underbrace{m \times c_v}_{\text{kg} \times \text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}}$$

Finalement, on a plusieurs façons d'exprimer le transfert thermique :

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} m c_v dT$$

À retenir

Si la capacité thermique est constante dans l'intervalle $[T_1, T_2]$ on a

$$Q_v = m c_v (T_2 - T_1)$$

c_v représente alors la quantité d'énergie thermique qu'il faut fournir à une masse de 1 kg pour provoquer une augmentation de température de 1 K (ou 1 °C), ceci de manière isochore.

Capacité thermique isobare

Reprenons le même système et chauffons-le manière monobare en fixant la pression extérieure à la valeur p . Cherchons à déterminer le

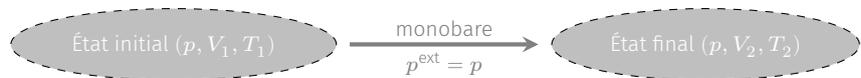


FIG. 4.2 : Transformation monobare.

transfert thermique à fournir pour faire passer sa température de T_1 à T_2 . Pour cela, définissons une nouvelle grandeur : **l'enthalpie**.

Notez que, contrairement à l'énergie interne, la fonction enthalpie n'a de sens qu'à l'équilibre thermodynamique, car la pression p doit être définie pour le système entier.

Enthalpie H

L'enthalpie est une grandeur, homogène à une énergie, et construite à partir de l'énergie interne, la pression et le volume du système à l'équilibre :

$$H = U + pV$$

Par construction, l'enthalpie est une fonction d'état extensive qui s'exprime en joules.

Calculons la variation d'enthalpie du système pour cette transformation monobare :

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

or, le premier principe donne

$$\Delta U + \Delta \mathcal{E}_c = Q_p - \int p dV + W_{\text{autres}}$$

Si l'on suppose que seules les forces de pression travaillent, et que le système est au repos au début et à la fin, on arrive au résultat

suivant

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V \quad \text{d'où} \quad Q_p = \Delta H \quad \heartsuit$$

H étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas de la transformation, et l'on peut donc répéter le même raisonnement fait pour l'étude de la transformation isochore. Si l'on choisit T et p comme variables intensives et n comme variable extensive, on peut écrire $H = H(T, p, n)$. Le long d'un chemin isobare réversible fictif, on a

$$dH = H(T + dT, p, n) - H(T, p, n) = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,n} dT$$

Définition

La capacité thermique isobare est une propriété extensive définie par

$$C_p \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,n} \quad \text{en J/K}$$

Cette grandeur dépend a priori de T , p et n .

À l'instar de la capacité thermique isochore, on introduit les capacités thermiques isobares massique et molaire :

$$\underbrace{C_p}_{\text{J K}^{-1}} = \underbrace{n \times C_{p,m}}_{\text{mol} \times \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \underbrace{m \times c_p}_{\text{kg} \times \text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}}$$

Finalement, le transfert thermique s'écrit

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} m c_p(T, p) dT = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(T, p) dT$$

À retenir

Si la capacité thermique est constante dans l'intervalle $[T_1, T_2]$ alors

$$Q_p = m c_p (T_2 - T_1)$$

Ainsi, c_p représente la quantité d'énergie thermique à fournir à une masse de 1 kg afin que sa température augmente de 1 K (ou 1 °C), sous une pression extérieure constante.

Exercice – La capacité thermique du cuivre ($M = 63,55 \text{ g mol}^{-1}$) à 300 K et sous 1 bar vaut $24,45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Que vaut sa capacité thermique massique dans les mêmes conditions ?

Rép. $c_p = 384,7 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

4.2 Capacités thermiques des corps denses

Cas des solides

1 : Sauf s'il y a une modification de la structure cristallographique laquelle s'accompagne d'un saut de capacité thermique.

Elle est appelée *relation de Mayer*.

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 T v}{\chi_T} > 0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \\ \chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \end{cases}$$

où les coefficients α et χ_T sont respectivement le **coefficient de dilatation thermique** et le **coefficient de compressibilité isotherme**. Ces deux coefficients étant positifs, on a donc toujours

$$c_p > c_v \quad \text{pour } T \neq 0 \text{ K}$$

On constate que l'écart $c_p - c_v$ augmente avec la température, mais

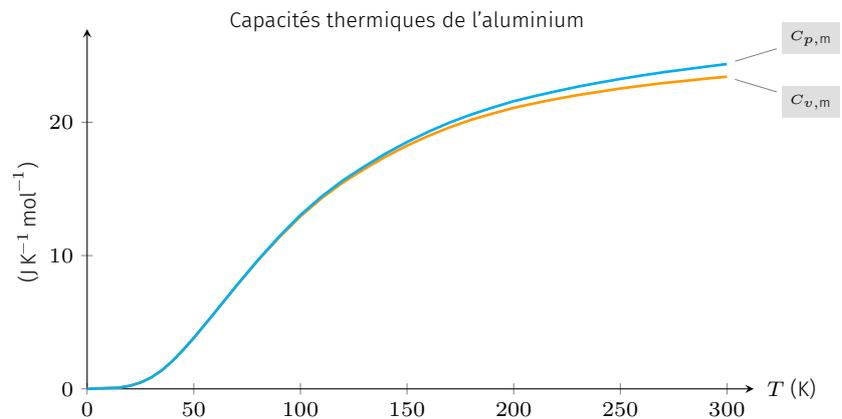


FIG. 4.3 : Evolution des capacités thermiques de l'aluminium (tiré de [5]).

pour la plupart des solides l'écart relatif $(c_p - c_v)/c_v$ dépasse rarement 5% à température modérée (Fig. 4.3). C'est la raison pour laquelle on adoptera souvent l'approximation des solides indéformables.

Élément	$C_{p,m}$ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$C_{v,m}$ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ag	25,4	24,4
Al	24,3	23,2
C_{diamant}	6,23	6,19
Cu	24,5	23,7
Fe	25,1	24,7
Mg	24,9	24,4
Pb	26,5	24,7
W	24,3	24,2
Zn	25,2	23,8

TAB. 4.1 : Capacités thermiques à 25 °C de quelques solides monoatomiques.

Approximation des solides indéformables

- ▶ les capacités thermiques massiques ou molaires ne dépendent que de la température ;
- ▶ $c_p(T) = c_v(T)$

Ordre de grandeur – À température ambiante, la capacité thermique des solides monoatomiques vérifient assez bien (à quelques exceptions près) la règle de Dulong et Petit :

$$C_{p,m} \simeq C_{v,m} \simeq 3R \simeq 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{pour les solides monoatomiques}$$

Cas des liquides

À l'instar des solide, la capacité thermique des liquides dépend surtout de la température, et très peu du volume ou de la pression. En revanche, contrairement aux solides, la différence $c_p - c_v$ est rarement négligeable.

Ordre de grandeur – Il n'y a pas de modèle simple pour prévoir la capacité thermique des liquides. Cependant, on constate que pour de nombreux liquides $c_p \sim 2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ à température ambiante.

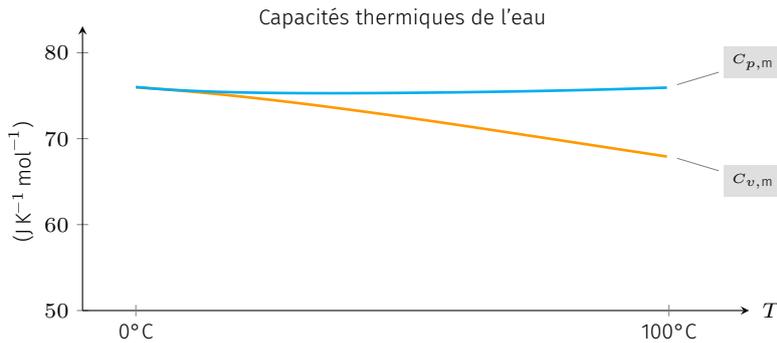


FIG. 4.4 : Capacités thermiques de l'eau liquide sous 1 bar en fonction de la température.

Pour l'eau, le c_p est anormalement élevé : $c_p(\text{eau}) = 4,2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ce qui correspond à une capacité thermique molaire de l'ordre de $75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, soit trois fois plus que celle des solides. Ainsi, en plus d'être bon marché, l'eau est un très bon fluide caloporteur².

2 : Un fluide caloporteur est utilisé pour transférer de l'énergie thermique d'une source vers une autre.

Méthodes de mesure

Mesure par calorimétrie – Un calorimètre est une enceinte adiabatique dans laquelle les corps qui s'y trouvent évoluent de façon monobare, car soumis à la pression atmosphérique considérée constante durant l'expérience. Le système \mathcal{S} constitué par le calorimètre et son contenu obéit donc à la relation

$$Q_p = \Delta H_S = 0 \quad (4.2)$$

Le calorimètre à vase Dewar est d'un usage courant en salle de Travaux Pratiques. Il est constitué d'un vase en double paroi, les deux parois étant séparées par du vide pour limiter les transferts thermiques. En première approximation, les inévitables pertes thermiques – notamment au niveau du couvercle du calorimètre – seront négligées par la suite.

Pour mesurer la capacité thermique d'un solide on peut suivre la procédure suivante. Dans un vase calorimétrique de capacité C , on introduit une masse d'eau m_e . On attend l'équilibre thermique puis on note la température T_1 . On plonge une masse m_s d'un solide de capacité c_s inconnue, et de température T_2 . Après quelques dizaines de secondes, la température se stabilise à une température finale T_f . En supposant les variations de température suffisamment faibles pour considérer les capacités thermiques constantes dans l'intervalle

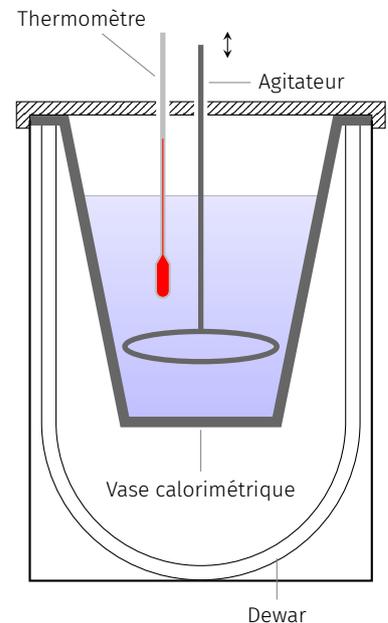


FIG. 4.5 : Calorimètre à vase Dewar.

de température, l'équation (4.2) donne

$$0 = \Delta H_s = \underbrace{\Delta H_{\text{eau}}}_{m_e c_e (T_f - T_1)} + \underbrace{\Delta H_{\text{calorimètre}}}_{C(T_f - T_1)} + \underbrace{\Delta H_{\text{solide}}}_{m_s c_s (T_f - T_2)}$$

ce qui donne

$$c_s = \frac{(T_f - T_1)(m_e c_e + C)}{(T_2 - T_f)m_s}$$

3 : On peut la déterminer en mesurant la température finale d'un mélange d'eau chaude et d'eau froide.

En général, la capacité thermique C du calorimètre est connue³ de sorte qu'il suffit de mesurer les températures et les masses pour déterminer la capacité thermique isobare du solide sachant que $c_e = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ à température ambiante.

4 : En effet, le mélange peut s'accompagner d'effets chimiques. Par exemple, le mélange d'éthanol et d'eau dégage de la chaleur.

Mesure par écoulement stationnaire – Dans le cas des liquides, on évite la méthode du mélange dans un calorimètre⁴ et préfère une méthode électrique. Dans un tube calorifugé, on fait circuler un liquide à pression constante, en régime stationnaire de débit massique D_m (kg s^{-1}). On plonge une résistance chauffante R que l'on alimente par une source de courant d'intensité I . La mesure consiste à déterminer l'écart de température $T_2 - T_1$ en régime stationnaire (FIG. 4.6).

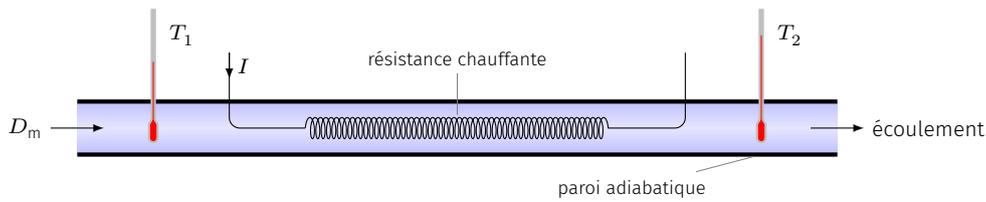


FIG. 4.6 : Mesure de la capacité thermique d'un liquide par écoulement stationnaire calorifugé.

Faisons un bilan sur la portion de fluide dans laquelle plonge la résistance. Entre les instants t et $t + dt$. Pendant la durée dt , le fluide se déplace et tout se passe comme s'il gagnait une masse $dm = D_m dt$ à la température T_2 et qu'il perdait la même masse à la température T_1 . Ainsi le système voit son enthalpie varier de $dH = D_m dt c_p (T_2 - T_1)$. Le premier principe nous dit que

$$dH = \delta W_{\text{elec}} + \delta Q_p$$

$\delta Q = 0$ car les parois sont adiabatiques, et $\delta W_{\text{elec}} = RI^2 dt$ correspond au travail des forces électriques fourni via la résistance chauffante. On arrive au résultat

$$c_p = \frac{RI^2}{D_m(T_2 - T_1)} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} R & \text{en } \Omega \\ I & \text{en A} \\ T & \text{en K} \\ D_m & \text{en } \text{kg s}^{-1} \\ c_p & \text{en } \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} \end{cases}$$

Exercice – Dans un réfrigérant on fait circuler de l'eau à 20°C avec un débit constant de 100 g s^{-1} . L'eau ressort à la température de 30°C . En déduire le flux thermique (en watt) que reçoit l'eau sachant que sa capacité thermique massique vaut $c_p = 4,2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

Rép. 4,2 kW.

4.3 Cas des gaz parfaits

Relation de Mayer

Rappelons les propriétés des gaz parfaits :

$$\begin{cases} pV = nRT & \text{équation d'état} \\ U = U(n, T) & \text{1ère loi de Joule} \end{cases}$$

Il en découle que la fonction enthalpie $H = U(n, T) + pV = U(n, T) + nRT$ ne dépend que de la température et de la quantité de matière, ce qui constitue la *seconde loi de Joule*. Ainsi, pour un gaz parfait, on peut toujours écrire

$$\Delta U = \int nC_{v,m}(T) dT \quad \text{et} \quad \Delta H = \int nC_{p,m}(T) dT$$

Dérivons la relation $H - U = nRT$ par rapport à T , en fixant la pression et la quantité de matière :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{n,p} - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{n,p} = nR$$

Le premier terme correspond à la capacité thermique isobare. Quant au second, on reconnaît la capacité thermique isochore vu que l'énergie interne ne dépend que de la température⁵. On obtient la *relation de Mayer* relative aux gaz parfaits :

$$C_p - C_v = nR \quad \heartsuit \quad (4.3)$$

Évidemment, si on raisonne sur 1 mole, toutes ces quantités ne dépendront que de la température.

À retenir

Tous les gaz parfaits présentent les propriétés suivantes :

- ▶ Les grandeurs molaires $U_m, H_m, C_{p,m}$ et $C_{v,m}$ ne dépendent que de la température.
- ▶ La différence $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

Du fait de la relation de Mayer, les propriétés calorimétriques sont entièrement déterminées par le rapport des capacités thermiques, que l'on note γ :

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \quad \heartsuit \quad (4.4)$$

On appellera ce rapport, *facteur calorimétrique*⁶. En remplaçant $C_{p,m}$ par $\gamma C_{v,m}$, dans la relation de Mayer, on obtient

$$C_{v,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \heartsuit \quad (4.5)$$

Insistons sur le fait que ces relations sont toujours valables pour un gaz parfait indépendamment de la nature de la transformation.

⁵ : En effet, puisque que $U(n, T)$ alors $\partial U / \partial T|_{n,p} = \partial U / \partial T|_{n,v}$

⁶ : Certains auteurs l'appellent *exposant adiabatique*[6] ou *coefficient de Laplace*.

Ordre de grandeur – La thermodynamique classique ne permet pas de prévoir les valeurs de γ . En revanche la physique statistique arrive à faire de telles prévisions. À température ambiante, le coefficient γ dépend essentiellement du nombre p de degrés de liberté d'une molécule. Par exemple, un atome présente trois degrés de libertés de translations (x, y, z) alors qu'une molécule CO_2 en présente 5 (3 degrés de translations et deux de rotation). On pourra retenir la règle :

$$C_{v,m} \simeq p \frac{R}{2} \quad \text{à température ambiante} \quad (4.6)$$

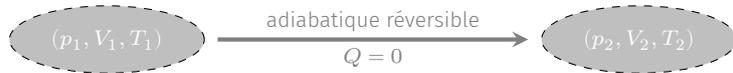
TAB. 4.2 : Capacités thermiques de quelques gaz à température ambiante. Les désaccords avec la relation (4.6) sont dus aux degrés de vibration dont la formule ne tient pas compte.

gaz	géométrie	p	$C_{v,m}$	$C_{p,m}$	γ	γ^{exp}
			relation (4.6)			
Ar	monoatomique	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	5/3	1,65
CH_4	non linéaire	6	$3R$	$4R$	4/3	1,30
CO_2	linéaire	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	7/5	1,29
H_2	linéaire	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	7/5	1,41
O_2	linéaire	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	7/5	1,40

Lois de Laplace

Le facteur γ est souvent appelé exposant adiabatique, car il intervient dans la loi d'évolution d'un gaz parfait subissant une transformation *adiabatique et réversible*.

FIG. 4.7 : Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.



Envisageons une telle transformation en supposant que seules les forces de pression travaillent. Le premier principe entre deux états successifs d'équilibre se traduit alors par

$$U(n, T + dT) - U(n, T) = nC_{v,m}dT = \delta Q^{\text{rev}} + \delta W^{\text{rev}} = -pdV$$

On peut réécrire le terme de gauche en fonction uniquement de p et V :

$$nC_{v,m}dT = \frac{nR}{\gamma - 1}dT = \frac{d(nRT)}{\gamma - 1} = \frac{d(pV)}{\gamma - 1} = \frac{pdV + Vdp}{\gamma - 1}$$

En réinjectant dans le premier principe on aboutit à la relation

$$\gamma pdV + Vdp = 0 \quad \text{soit} \quad \gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$$

7 : On suppose que le facteur γ est constant dans l'intervalle de pression et de température visité par la transformation.

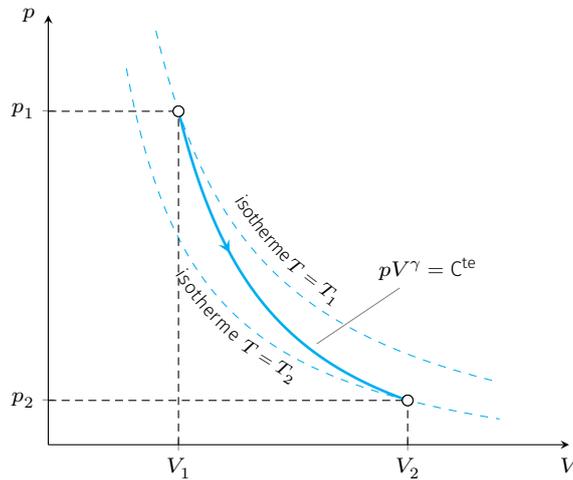
Après intégration⁷, on trouve que $\gamma \ln(V) + \ln(p) = C^{\text{te}}$. Autrement dit, la quantité pV^γ reste constante au cours de la transformation.

Par ailleurs, la quantité de matière étant fixée, le produit pV/T reste également constant. On en déduit que les produits $TV^{\gamma-1}$ et $T^\gamma p^{1-\gamma}$ sont invariants pendant la transformation.

Lois de Laplace

Un gaz parfait, de facteur calorimétrique γ constant, subissant une transformation adiabatique réversible obéit aux lois suivantes :

$$pV^\gamma = C^{\text{te}} \quad TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = C^{\text{te}}$$



Évidemment, la constante n'a pas la même valeur et dépend des conditions initiales.

FIG. 4.8 : Évolution de l'état du gaz parfait dans le diagramme de Clapeyron, lors d'une détente adiabatique réversible.

En conséquence, toute détente adiabatique réversible s'accompagne d'un refroidissement du gaz, et toute compression d'un échauffement.

Conditions de validité des lois de Laplace – On peut considérer une transformation adiabatique si l'opération est suffisamment rapide pour que le transfert thermique soit négligeable. Cette condition est en conflit avec la condition de réversibilité qui exige une transformation plutôt lente. En réalité il suffit que la vitesse des surfaces mobiles soit faible devant la vitesse moyenne des molécules afin que la densité reste uniforme dans tout le volume à chaque instant.

Méthodes de mesure

Plusieurs méthodes permettent de mesurer la capacité thermique d'un gaz.

- ▶ **Méthode des écoulements permanents** – La méthode utilisée pour les liquides fonctionne également avec les gaz (cf. page 33);
- ▶ **Expérience de Clément et Desormes** – Le principe consiste à faire entrer dans un ballon en verre de l'air sous pression. Après avoir attendu l'équilibre thermique, on note la surpression initiale δp_1 . On ouvre ensuite un robinet pour que l'air sous pression s'échappe du ballon, puis on referme le robinet. L'air qui reste a subi une détente adiabatique quasi réversible. L'air dans le ballon s'est donc refroidi. En s'équilibrant avec l'extérieur, le gaz voit sa température et donc sa pression augmenter. On note δp_2 la surpression finale. On montre alors que

$$\gamma_{\text{gaz}} = \frac{\delta p_1}{\delta p_1 - \delta p_2}$$

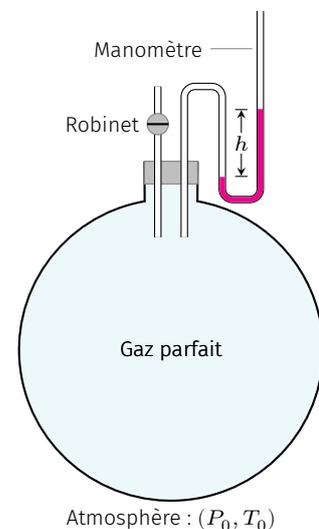


FIG. 4.9 : Dispositif de Clément et Desormes.

- **Mesure acoustique** – La vitesse du son dans un gaz parfait dépend de la température et de la nature du gaz *via* la masse molaire et le coefficient calorimétrique :

$$c_{\text{son}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

On peut par exemple déterminer la vitesse du son en déterminant les fréquences de résonance dans une cavité acoustique.

Exercice – À 20 °C et sous 1 atm on a mesuré que le son se propage à la vitesse $c_{\text{son}} = 343,4 \text{ m s}^{-1}$ dans l'air. En déduire le facteur γ de l'air à 20 °C.

Rép. $\gamma = 1,404$.

L'apport majeur de la thermodynamique est l'introduction d'un nouveau concept, appelé *entropie*, dont le sens physique sera éclairé par la physique statistique qui en donnera une interprétation microscopique.

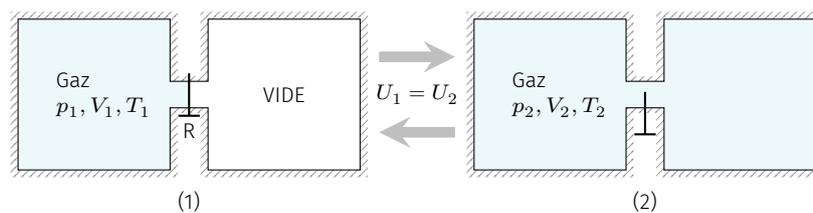
Version en ligne

femto-physique.fr/thermodynamique/entropie.php

5.1 2nd principe de la thermodynamique

Justification

Le premier principe, en tant que principe de conservation de l'énergie, impose certaines contraintes sur les transformations.



5.1 2nd principe	39
Justification	39
Énoncé	39
Conséquences	40
5.2 Bilans d'entropie	42
Méthodologie	42
Évolution monobare	42
Système en contact avec un thermostat	43
Entropie d'un gaz parfait	44
Mélange de gaz parfaits	45
Interprétation statistique de l'entropie	46

FIG. 5.1 : Expérience de Joule-Gay-Lussac.

Par exemple, dans l'expérience de Joule Gay-Lussac, la détente du gaz est telle que $U_1 = U_2$. Toutefois, la transformation $(2) \rightarrow (1)$ ne viole pas le premier principe et n'est pourtant jamais observé :

$(1) \rightarrow (2)$ est irréversible, alors que $(2) \rightarrow (1)$ est impossible

De la même façon, on observe couramment un pendule osciller tout en s'amortissant en réchauffant l'air (par dissipation). Le phénomène inverse, c'est-à-dire la mise en oscillation spontanée d'un pendule qui puiserait l'énergie à l'extérieur (ce qui refroidirait l'air) n'est jamais observé alors que le premier principe ne serait pas violé.

Ainsi, le premier principe est un critère nécessaire mais non suffisant pour décrire ce qui est réellement observé. Il nous manque un principe d'évolution. C'est précisément le rôle que remplit le second principe.

Énoncé du second principe

Il existe de nombreux énoncés équivalents entre eux. On doit le premier énoncé à Sadi Carnot en 1824 dans le cadre de l'étude des machines à vapeur. En 1850, le physicien allemand Rudolf Clausius donnera un énoncé relatif aux transferts thermiques. Peu après, c'est



FIG. 5.2 : Ilya Prigogine (1917-2003) est un chimiste belge qui obtint le prix Nobel de chimie en 1977 pour ses travaux sur la thermodynamique des systèmes hors équilibre.

1 : Cette propriété est le postulat fondamental de la physique statistique. Associé à une définition microscopique de l'entropie, il permet de retrouver toutes les lois de la thermodynamique classique, et plus encore...

William Thomson (Lord Kelvin) qui donnera un énoncé général sur les machines thermiques cycliques.

On adopte ici l'énoncé donné vers 1950 par Ilya Prigogine.

Second Principe

À tout système thermodynamique est associée une **fonction d'état** appelée **entropie** et notée S , telle que :

- ▶ S est additive, extensive mais non conservative;
- ▶ lors d'une transformation entre deux états d'équilibre, S varie de

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} S_{\text{échangée}} = \int \frac{\delta Q}{T^{\text{ext}}} \\ S_{\text{créée}} \geq 0 \end{cases}$$

L'entropie créée d'une transformation réversible est nulle. Elle est strictement positive pour une transformation irréversible.

Le terme d'échange $\int \frac{\delta Q}{T^{\text{ext}}}$ est positif si le système reçoit de l'énergie thermique, et négatif dans le cas contraire. T^{ext} est la température du milieu extérieur à l'endroit de la paroi et au moment où a lieu l'échange thermique δQ . Le symbole \int signifie qu'on intègre non seulement sur l'étendue de la paroi mais aussi tout au long de la transformation.

Concernant l'entropie créée, elle ne peut être négative. C'est précisément cette contrainte qui sépare les transformations impossibles des transformations possibles, le cas $S_{\text{créée}} = 0$ étant une limite correspondant aux phénomènes réversibles.

Conséquences

Évolution d'un système isolé – Si un système n'échange rien avec l'extérieur alors $Q = 0$ et $\Delta S \geq 0$. L'entropie croît jusqu'à se stabiliser à une valeur maximale lorsque l'équilibre est atteint¹. Pour faire une analogie avec la mécanique, on pourrait dire que $-S$ joue le rôle d'un « *potentiel thermodynamique* » qui présente un minimum à l'équilibre thermodynamique.

Définition générale de la température – L'entropie étant une fonction d'état, ΔS est indépendant de la transformation, et son calcul peut s'effectuer en choisissant un chemin réversible. Imaginons donc deux états d'équilibres successifs le long d'un processus réversible. On a

$$dU = \delta Q^{\text{rev}} - p dV + Y dX \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}$$

ou $Y dX$ désigne les travaux autres que celui des forces pressantes (électriques, chimiques, magnétiques, etc.). Il découle

$$dS(U, V, X) = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{Y}{T} dX \quad (5.1)$$

Or, si l'on connaît la fonction entropie d'un système en fonction des variables (V, U, X) , on peut aussi écrire

$$dS(U, V, X) = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, X} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, X} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial X} \right|_{U, V} dX$$

et par identification on obtient une définition générale de la température :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, X}$$

Si l'on sait comment l'entropie varie avec l'énergie interne d'un système, son volume et les autres variables extensives pertinentes (notées X), on peut calculer la température du système. Autrement dit la température est une propriété intrinsèque du système.

Énoncé de Clausius – Considérons deux systèmes (1) et (2) en contact thermique, l'ensemble étant isolé. Notons S et U l'entropie et l'énergie interne de l'ensemble. Les fonctions U et S étant additives, on peut écrire

$$U = U_1 + U_2 = C^{te} \quad \text{et} \quad S = S_1 + S_2$$

Si l'on choisit comme variables d'état U, V, X , on peut écrire

$$S = S_1(U_1, V_1, X_1) + S_2(U_2, V_2, X_2)$$

Supposons que (1) gagne de l'énergie et que (2) en perde, les autres variables restant constantes. Il s'agit d'un transfert thermique. Lors de ce transfert, l'entropie du système isolé ne peut pas décroître en vertu du second principe :

$$dS = \left. \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right|_{V_1, X_1} dU_1 + \left. \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right|_{V_2, X_2} dU_2 \geq 0 \quad \text{avec} \quad dU_2 = -dU_1$$

c'est-à-dire, en utilisant la définition de la température :

$$dS = dU_1 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \geq 0$$

Par conséquent,

- ▶ si $T_1 = T_2$ alors $dS = 0$ et le système est à l'équilibre;
- ▶ si $T_1 > T_2$ alors $dU_1 < 0$, le système (1) perd de l'énergie;
- ▶ si $T_1 < T_2$ c'est l'inverse;

Ce que l'on peut résumer par l'énoncé suivant :

Enoncé de Clausius (1850)

Tout transfert thermique s'établit spontanément des zones chaudes vers les zones froides.

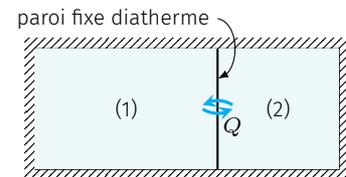


FIG. 5.3 : Échange thermique.

5.2 Bilans d'entropie

Méthodologie

On calcule la variation d'entropie en imaginant un chemin réversible compatible avec l'état initial et l'état final. Entre deux états d'équilibre voisins au cours de la transformation, on peut écrire

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S = \int_{\text{rev}} dS$$

Notez qu'en thermodynamique classique l'entropie n'est déterminée qu'à une constante près, puisque seules ses variations sont accessibles par le calcul. La physique statistique lèvera cette indétermination en donnant une interprétation statistique de l'entropie.

Pour déterminer, l'entropie créée par la transformation réelle \mathcal{J} il suffit d'appliquer le second principe en écrivant

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - \int_{\mathcal{J}} \frac{\delta Q}{T^{\text{ext}}}$$

Illustrons sur quelques exemples, différents calculs d'entropie.

Transformation monobare d'un corps monophasé

Prenons un corps monophasé de masse m décrit par les variables p , V et T . Chauffons ce corps en le soumettant à une pression extérieure constante $p^{\text{ext}} = p_0$.

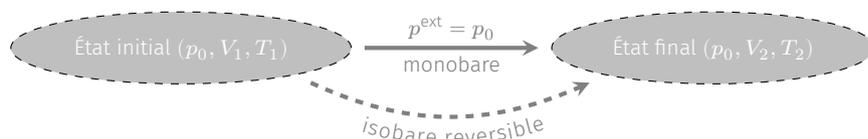


FIG. 5.4 : Évolution monobare d'un corps décrit par les variables p , V et T .

Effectuons un bilan d'énergie et d'entropie entre deux équilibres successifs le long d'un chemin réversible fictif isobare :

$$dU = \delta Q^{\text{rev}} - p dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} + 0$$

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, on peut exprimer le transfert thermique en fonction de la capacité thermique isobare : $\delta Q^{\text{rev}} = mc_p dT$. On en déduit

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} mc_p \frac{dT}{T} \xrightarrow{c_p = \text{cte}} mc_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad \heartsuit \quad (5.2)$$

2 : Rappelons qu'on différencie le calorimètre d'une bombe calorimétrique dans le fait que le calorimètre n'est en général pas clos de sorte que le système est soumis à la pression atmosphérique considérée constante. En revanche, une bombe calorimétrique est une enceinte close et indéformable imposant $V = \text{cte}$.

Ainsi l'entropie augmente si la température augmente, elle diminue dans le cas inverse.

Application à la calorimétrie – Mélangeons 100 g d'eau à 20 °C avec 100 g d'eau à 40 °C dans un calorimètre supposé parfaitement adiabatique et sans capacité thermique pour simplifier. Le mélange subit une évolution adiabatique monobare². Faisons un bilan d'énergie sur

le système constitué par le calorimètre et son contenant :

$$Q_p = 0 = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = mc_p(T_f - T_1) + mc_p(T_f - T_2)$$

On en déduit la température d'équilibre $T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 30^\circ\text{C}$.

Calculons maintenant la variation d'entropie du système lors de cette transformation en utilisant le résultat (5.2) :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc_p \ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right)$$

En vertu du second principe :

$$\Delta S = \cancel{\Delta S_{\text{échangée}}} + S_c = mc_p \ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right) > 0 \quad \text{car} \quad T_f^2 > T_1 T_2$$

Cette transformation crée de l'entropie³; elle donc irréversible. L'opération inverse est impossible.

Numériquement on obtient

$$S_c = 100 \times 4,2 \times \ln \left(\frac{303^2}{293 \times 313} \right) = 0,46 \text{ J K}^{-1}$$

3 : On peut montrer que si l'on avait mélangé deux masses différentes m_1 et m_2 on aurait obtenu

$$S_c = mc_p \left[\ln T_f - \frac{m_1 \ln T_1 + m_2 \ln T_2}{m} \right]$$

avec $m = m_1 + m_2$ et $T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m}$. Une étude de fonction montre que le terme entre crochet est toujours positif quand $T_1 \neq T_2$. L'uniformisation de la température est irréversible.

Exercice – Au lieu de mélanger 100 g d'eau à 20°C avec 100 g d'eau à 40°C , mélangeons 100 g d'eau à 20°C avec 50 g d'eau à 40°C , puis, une fois l'équilibre atteint, ajoutons les autres 50 g d'eau à 40°C . La production d'entropie est-elle plus grande, plus faible ou identique ?

Rep. Le processus crée autant d'entropie : $S_c = 0,46 \text{ J K}^{-1}$

Système en contact avec un thermostat

Un thermostat⁴ est un système fermé qui ne peut échanger que de l'énergie thermique sans que sa température T_0 varie. En pratique, il s'agit d'un système de très grande capacité thermique comparé au système avec lequel il échange de l'énergie.

4 : On dit aussi *source de chaleur*.

Exemple

Pour les poissons qui s'y trouvent, un lac peut être considéré comme un thermostat sur une durée suffisamment courte.

Appelons S_0 l'entropie du thermostat et U_0 son énergie interne. D'après l'identité thermodynamique (5.1), on a

$$dS_0 = \frac{1}{T_0} dU_0$$

Vu que sa température est fixée, on obtient après intégration la relation $\Delta S_0 = \Delta U_0 / T_0$.

Supposons qu'un système (S) est mis en contact avec ce thermostat et qu'il reçoit le transfert thermique Q . Le premier principe impose

Le thermostat ne peut échanger que de l'énergie thermique ce qui explique l'absence des travaux dans l'écriture des premier et second principes

alors $\Delta U_0 = -Q$. Ainsi, le thermostat voit son entropie varier de

$$\Delta S_0 = -\frac{Q}{T_0} \quad \heartsuit \quad (5.3)$$

Quant au système (S), son entropie varie de

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_{\text{créée}} = \frac{Q}{T_0} + S_{\text{créée}} > \frac{Q}{T_0}$$

Entropie d'un gaz parfait

Calculons l'entropie d'un gaz parfait en imaginant une transformation réversible infinitésimale \mathcal{T} faisant évoluer les variables d'état (p, V, T) à $(p + dp, V + dV, T + dT)$, la quantité de matière restant fixe.

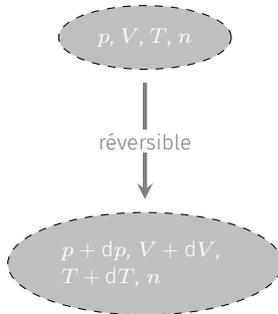


Fig. 5.5 : Transformation infinitésimale réversible.

Choisissons la température T et le volume molaire V_m comme variables intensives indépendantes. Ainsi, l'entropie molaire du gaz parfait doit pouvoir s'exprimer en fonction de T et V_m : $S_m(T, V_m)$. Déterminons cette fonction en appliquant le premier et le second principe à une mole de gaz parfait évoluant de manière réversible :

$$\begin{cases} \text{1er principe} & dU_m = \delta Q^{\text{rev}} - p dV_m \quad \text{avec} \quad pV_m = RT \\ \text{2nd principe} & dS_m = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} \end{cases}$$

On en déduit $dS_m = \frac{dU_m}{T} + R \frac{dV_m}{V_m}$. Par ailleurs, pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température et sa variation s'écrit

$$dU_m = C_{v,m} dT = \frac{R}{\gamma - 1} dT$$

Finalement, on aboutit au résultat

$$dS_m(T, V_m) = \frac{R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + R \frac{dV_m}{V_m}$$

Faisons l'hypothèse que le gaz parfait présente un facteur γ constant. Dans ce cas, il est possible d'intégrer la relation précédente. On obtient le résultat suivant :

$$S_m = R \left[\frac{1}{\gamma - 1} \ln T + \ln V_m + C^{\text{te}} \right]$$

L'entropie molaire dépend bien de T et V_m et contient une indétermination *via* la constante d'intégration.

L'entropie s'obtient en multipliant l'entropie molaire par le nombre de moles.

$$S(T, V, n) = S_0 + nR \left[\frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \quad \heartsuit \quad (5.4)$$

où S_0 est l'entropie du gaz parfait à la température T_0 pour un volume V_0 . Voyons quelles conséquences peut-on tirer de cette formule.

Détente de Joule Gay-Lussac – Nous avons vu qu'un gaz parfait se détend dans le vide sans changer de température. Cette transformation adiabatique produit, d'après la relation (5.4), une quantité d'entropie

$$S_{\text{créée}} = \Delta S = S(T, V_2, n) - S(T, V_1, n) = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.5)$$

Ainsi, si $V_2 > V_1$ la détente est irréversible. En revanche, le gaz ne peut pas créer spontanément du vide, car $V_2 < V_1$ implique $S_{\text{créée}} < 0$.

Détente adiabatique réversible – Lorsqu'un gaz parfait n'échange aucune énergie thermique avec l'extérieur, il n'échange pas d'entropie non plus. De surcroît, si l'opération est réversible, il ne crée pas d'entropie. Ainsi une transformation adiabatique réversible conserve l'entropie :

transformation adiabatique réversible = transformation isentropique

En écrivant cette loi de conservation, on trouve

$$\frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) = \frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_2}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{V_2}{V_0} \right)$$

ce qui aboutit à la relation $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$: on retrouve une des lois de Laplace.

Mélange de gaz parfaits

Considérons le mélange de deux gaz parfaits différents, notés (1) et (2), et initialement dans les mêmes conditions de pression et de température. Pour cela, enfermons dans une enceinte adiabatique deux gaz parfaits séparés par une cloison.

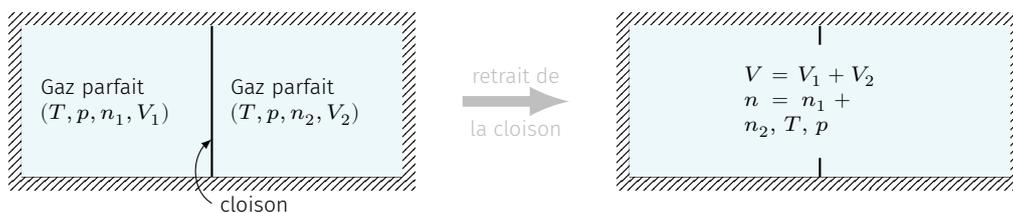


FIG. 5.6 : Mélange de deux gaz parfaits.

Retirons la cloison et attendons l'équilibre thermodynamique. Lors de cette transformation, la température et la pression ne varient pas. En effet, si l'on raisonne sur le système formé par les deux gaz, celui-ci ne reçoit ni transfert thermique ni travail, de sorte que l'énergie interne reste constante :

$$\Delta U = \int_T^{T_f} C_{v,1} dT + \int_T^{T_f} C_{v,2} dT = 0$$

On en déduit que la température ne varie pas : $T_f = T$. C'est égale-

ment le cas de la pression, du fait de la conservation de la matière :

$$n = n_1 + n_2 \quad \text{soit} \quad \frac{p_i(V_1 + V_2)}{RT} = \frac{pV_1}{RT} + \frac{pV_2}{RT}$$

Dans ce processus, l'ouverture de la cloison relâche une contrainte interne et permet l'équilibre chimique. Cette relaxation produit de l'entropie que l'on appelle *entropie de mélange*. Utilisons la formule (5.4) pour exprimer la variation d'entropie du système :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

Pour un gaz parfait, on a

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_1} = \frac{1}{x_1} \quad \text{de même} \quad \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \frac{1}{x_2}$$

On aboutit au résultat $\Delta S = -(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2)$. Comme les fractions molaires x_1 et x_2 sont comprises entre 0 et 1, la variation d'entropie est nécessairement positive. Le mélange est un phénomène irréversible.

Mélange de deux gaz

Le mélange de deux gaz parfaits est un processus irréversible. Les gaz parfaits sont miscibles en toute proportion.

Cette section ne relève pas de la thermodynamique classique et peut être passée en première lecture. Pour en savoir plus, voir [1]

Interprétation statistique de l'entropie

La signification physique de l'entropie est donnée par la physique statistique. S mesure le manque d'information du système (le désordre pour aller vite). Plus précisément, un système isolé possède une énergie constante mais un nombre considérable d'états microscopiques compatibles avec cet état macroscopique. Ce nombre d'états microscopiques est noté Ω . L'entropie du système vaut alors

$$S = k_B \ln \Omega$$

Illustrons ces notions sur un exemple volontairement simplifié. Reprenons l'expérience de Joule Gay-Lussac avec un point de vue microscopique. Considérons tout d'abord l'état initial ou toutes les molécules se trouvent dans l'enceinte de volume V . Notons Ω le nombre d'états microscopiques compatibles avec cet état initial. Pour calculer ce nombre il faudrait dénombrer toutes les configurations atomiques, en position et en vitesse, compatibles avec le fait que l'énergie totale est fixée.

Imaginons maintenant que l'on perce la paroi et que le gaz occupe maintenant un volume double $2V$. Dans ce nouvel état macroscopique, les particules ont beaucoup plus de places. De nouveaux états microscopiques auparavant inaccessibles se trouvent maintenant visités par les particules. En fait, l'énergie étant fixée, les molécules présentent la même distribution des vitesses que dans l'état initial. En revanche, il y a deux fois plus de volume à visiter : en d'autres

termes, chaque particule peut occuper deux fois plus d'états qu'auparavant. Ainsi, si l'on décompte le nombre de configurations dans le nouvel état macroscopique, on trouve

$$\Omega' = \Omega \times \underbrace{2 \times 2 \times \dots \times 2}_{N \text{ fois}} = 2^N \Omega$$

Calculons maintenant la variation d'entropie lors de cette transformation :

$$\Delta S = k_B \ln \Omega' - k_B \ln \Omega = k_B \ln 2^N = N k_B \ln(2) = nR \ln(2) > 0$$

Le processus crée bien de l'entropie conformément à la nature irréversible du phénomène. De surcroît, on trouve exactement le même résultat que celui donné par la formule (5.5) :

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln(2)$$

LES DIFFÉRENTES PHASES DU CORPS PUR

6

Ce chapitre, essentiellement descriptif, est une introduction aux changements de phase du corps pur et aux propriétés thermodynamiques associées. Ces dernières sont mises à profit dans de nombreuses applications, telles les machines thermiques (cf. Chapitre 7).

Version en ligne

femto-physique.fr/thermodynamique/changements-de-phase.php

6.1 Diagramme de phases

Quelques définitions

Corps pur – Système constitué d’une seule espèce chimique.

Exemples et contre-exemples

La glace, le fer, le sel sont des corps purs.

L’air, l’eau salée n’en sont pas.

Phase – Partie d’un système pour laquelle les paramètres intensifs ont la même valeur en tout point¹. Une phase est donc homogène. Un corps pur peut se présenter sous plusieurs phases, lesquelles peuvent, dans certaines conditions, coexister. On distingue couramment trois phases.

- ▶ La phase **solide** se caractérise à l’échelle microscopique par une structure ordonnée et périodique. C’est le solide cristallin. Il peut exister différentes phases solides chacune correspondant à une certaine symétrie cristalline.
- ▶ La phase **liquide** est un état fluide particulier, caractérisé par un chaos moléculaire et une densité comparable à celle des solides. Les interactions moléculaires jouent alors un rôle clé au sein d’un liquide.
- ▶ La phase **gazeuse** correspond à un fluide peu dense, dans lequel les molécules restent suffisamment éloignées pour que l’énergie d’interaction moléculaire soit faible devant l’énergie cinétique des molécules. Dans le cas limite où les interactions sont négligeables, on parle de gaz parfait.

Exemples

L’air est un mélange de gaz qui forme une phase car tous les gaz sont miscibles entre eux.

Un mélange eau-éthanol forme une phase car ces deux liquides sont miscibles.

6.1 Diagramme de phases . . .	49
Quelques définitions . . .	49
Équilibre liquide-vapeur . . .	51
Diagramme $p - T$	53
Diagramme complet	53
Règle des moments	54
6.2 Aspects énergétiques . . .	57
Chaleur latente	57
Mesures de chaleur latente	58
Entropie de changement d’état	59
Diagramme des frigoristes	60
6.3 Quelques applications . . .	61
Évaporation	61
Ébullition	62
Stockage des fluides	63

¹ : En présence d’un champ de force volumique extérieur, certaines variables intensives peuvent toutefois évoluer continûment dans l’espace. On peut penser à la pression dans un liquide en équilibre dans le champ de pesanteur. Cependant, en aucun cas, il n’existe de discontinuité dans l’évolution des propriétés physiques d’un système formant une phase.

Un mélange eau/huile est constitué de deux phases. En effet, la densité volumique subit une discontinuité au niveau de l'interface huile/eau. Il s'agit de deux phases liquides de deux corps purs différents.

Le graphite et le diamant sont deux phases solides différentes d'un même corps pur (le carbone). On parle de *variétés allotropiques*.

Transition de phase – Passage d'une phase à une autre par modification continue d'un paramètre intensif extérieur (pression, température, champ électrique, etc.). On distingue deux types de transitions.

- ▶ Les transitions du 1^{er} ordre qui s'accompagnent d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur et qui autorisent les phases à coexister en des proportions variables.
- ▶ Les transitions du 2nd ordre ne produisent aucun dégagement de chaleur, et n'autorisent pas les deux phases à coexister. Les transitions conducteur normal → supraconducteur ou paramagnétique → ferromagnétique sont des transitions du second ordre.

Les changements d'état du corps pur sont des transitions de phase du 1^{er} ordre, et nous verrons qu'elles s'accompagnent d'une variation d'enthalpie ainsi que d'une variation d'entropie. On donne des noms spécifiques à ces transitions suivant la nature des phases initiale et finale (cf. FIG. 6.1).

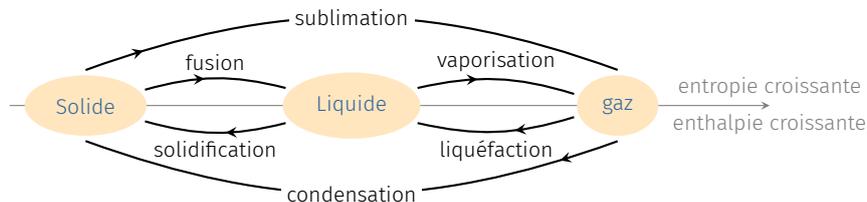


FIG. 6.1 : Les différentes transitions du corps pur. Notez que la transition entre deux variétés allotropiques n'a pas de nom.

Diagramme de phases – Il s'agit d'un diagramme qui représente les domaines de stabilité des différentes phases en fonction des conditions extérieures (pression, température, volume massique, concentration, etc...). Par exemple la FIG. 6.2 représente le diagramme de phases du soufre en coordonnées $p - T$. Sur un tel diagramme, les frontières des différents domaines donnent les conditions de coexistence des différentes phases de part et d'autre de la frontière.

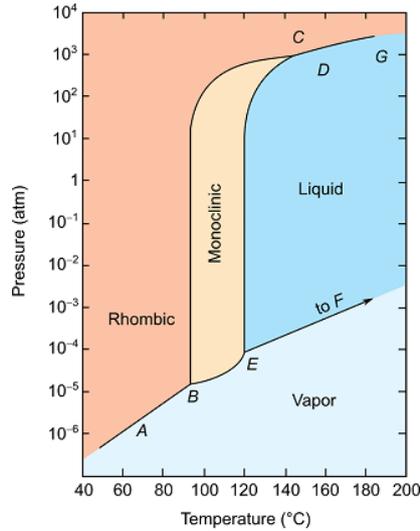


FIG. 6.2 : Diagramme d'état du soufre. Le solide existe sous deux variétés allotropiques.

Equilibre liquide-vapeur

Expérience d'Andrews

Enfermons 1 g de gaz dans une ampoule thermalisée à la température T . On peut faire varier le volume du gaz grâce à une colonne de mercure que l'on pousse à l'aide d'un piston. Un manomètre mesure à chaque instant la pression p du gaz. Traçons l'évolution de la pression au fur et à mesure que le volume décroît. On obtient alors une isotherme, dite *isotherme d'Andrews*.

Suivant la température, deux cas sont à distinguer :

- ▶ si $T < T_c$ (température critique), la pression augmente jusqu'à un palier durant lequel deux phases coexistent : la vapeur et le liquide. La compression s'accompagne d'un enrichissement en liquide. Lorsque tout a été liquéfié, une diminution de volume entraîne une augmentation brutale de la pression.
- ▶ si $T > T_c$, la pression augmente continûment sans apparition de palier ni de transition : c'est la phase hypercritique.

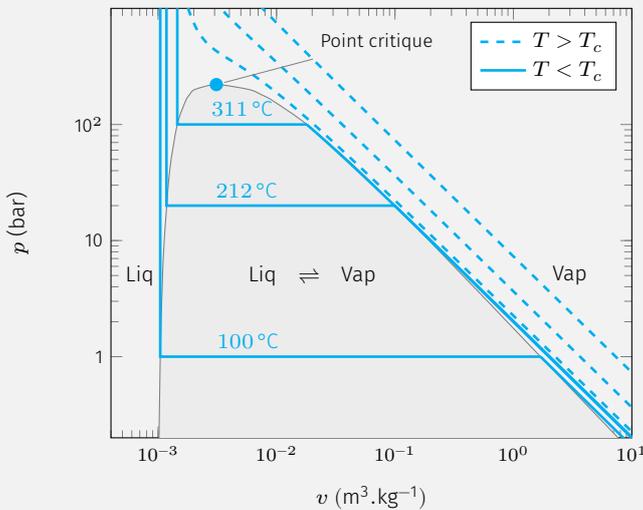


FIG. 6.4 : Isothermes d'Andrews de l'eau en échelle logarithmique.

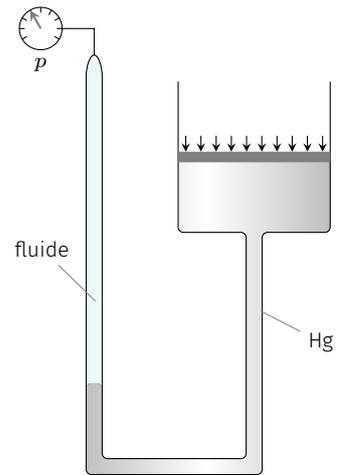


FIG. 6.3 : Dispositif de l'expérience d'Andrews.

Détaillons et interprétons les observations. Au début, le fluide se présente sous une phase gazeuse. On parle de **vapeur sèche**. Dans ce cas, la variance vaut $\mathcal{V} = c + 2 - \varphi = 2$. Choisissons comme variables intensives indépendantes, la température T et le volume massique v . On peut donc écrire

$$p = p(T, v)$$

Par conséquent, le long d'une isotherme, la pression ne dépend que du volume massique. D'ailleurs, si la vapeur sèche se comporte comme un gaz parfait², on prévoit des isothermes hyperboliques, car

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{Mv} = \frac{C^{\text{te}}}{v}$$

2 : Rappel : cela suppose que la pression ne soit pas trop importante et que l'on ne soit pas trop proche de la transition de phase. En échelle logarithmique une telle loi se traduit par une droite de pente -1 comme on peut le constater sur la Fig. 6.4.

À partir d'un certain volume massique, apparaît une première goutte liquide. Au fur et à mesure que l'on appuie sur le piston, le volume diminue car une partie du gaz passe dans la phase liquide occupant moins de place. Ce système où coexistent les deux phases liquide et vapeur, est appelé **vapeur saturante**. D'après la règle de Gibbs, $\mathcal{V} = 1$ ce qui signifie que $p = p(T)$: l'isotherme est donc un palier. Cette pression est appelée **pression de vapeur saturante** et sera notée p_{sat} .

Enfin, lorsque tout a été liquéfié, on se retrouve avec un système monophasé et donc divariant ($\mathcal{V} = 2$). La pression varie avec v et T . Mais comme le liquide est quasi incompressible, l'isotherme est quasi verticale pour la phase liquide.

La courbe correspondant à l'ensemble des points où apparaît la première goutte liquide est appelée **courbe de rosée**, alors que la courbe où disparaît la dernière bulle de vapeur est appelée **courbe d'ébullition**. Expérimentalement, on constate que ces deux courbes se rejoignent en un point particulier dit **point critique** de coordonnées (v_c, p_c) . Il existe une seule isotherme $T = T_c$ qui passe par ce point, de sorte que toutes les isothermes $T > T_c$ ne présentent pas de palier et donc pas de transition. Le système reste constamment dans une seule phase, appelée **fluide hypercritique**.

TAB. 6.1 : Quelques points critiques.

Corps pur	T_c (°C)	p_c (bar)	v_c (cm ³ g ⁻¹)
CH ₄	-83	46,2	6,2
CO ₂	31	74	2,2
H ₂	-240	13,0	32,5
H ₂ O	374	221	2,5
He	-268	2,3	14,4
N ₂	-147	33,9	3,2
O ₂	-119	50,4	2,3

Les coordonnées (T_c, p_c, v_c) du point critique ne dépendent que de la nature du corps pur (TAB. 6.1).

Diagramme $p - T$

Dans un diagramme pression-température, la courbe $p_{\text{sat}}(T)$, délimite deux domaines :

$$\begin{cases} p > p_{\text{sat}} & \text{domaine de stabilité du liquide} \\ p < p_{\text{sat}} & \text{domaine de stabilité du gaz} \end{cases}$$

La frontière entre ces deux domaines correspond à l'équilibre liquide-vapeur et décrit une courbe croissante appelée **courbe de vaporisation**. Elle est limitée par deux points :

- ▶ le point critique C;
- ▶ le point triple Y (voir plus loin).

De ce fait, il est possible de passer *continûment* de l'état gazeux à l'état liquide sans rencontrer de transition en passant au delà du point critique³.

La pression de vapeur saturante croît avec la température. On utilise souvent la loi empirique de Rankine

$$\ln p_{\text{sat}} = \alpha - \frac{\beta}{T}$$

où α et β sont deux constantes empiriques qui dépendent de la nature du corps pur, et que l'on obtient facilement par régression linéaire après avoir tracé $\ln(p_{\text{sat}})$ en fonction de $1/T$.

Exercice – On donne quelques points situées sur la courbe de coexistence liquide/vapeur du méthanol dans l'intervalle 300 K à 350 K :

Pression p_{sat} en bar	0,19	0,31	0,48	0,74	1,11	1,62
Température T en kelvin	300	310	320	330	340	350

Déterminer, à l'aide d'une régression linéaire, les paramètres α et β de la formule de Rankine qui s'ajustent le mieux à ces données.

Rép. $\alpha = 13,4$ et $\beta = 453 \times 10^1 \text{ K}^{-1}$

Pour l'eau, Duperray a proposé une formule relativement simple valable entre 100 °C et 200 °C :

$$p_{\text{sat}} = \left(\frac{T}{100} \right)^4 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} p_{\text{sat}} & \text{en atm} \\ T & \text{en } ^\circ\text{C} \end{cases}$$

On retiendra notamment que $p_{\text{sat}} = 1 \text{ atm}$ à $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Diagramme complet

Si nous partons d'un point dans le domaine de stabilité de l'état liquide et que nous le refroidissons de manière isobare, nous observons, à partir d'une certaine température, l'apparition d'un germe solide : c'est le début de la solidification pendant laquelle la température reste constante. Cette température est dite température de solidification et ne dépend que de la pression puisque la variance vaut 1.

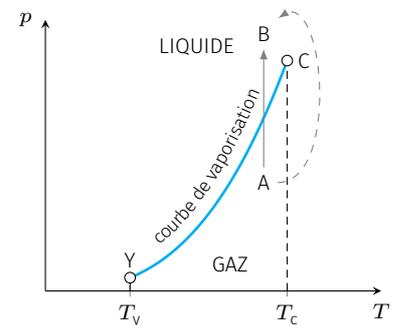
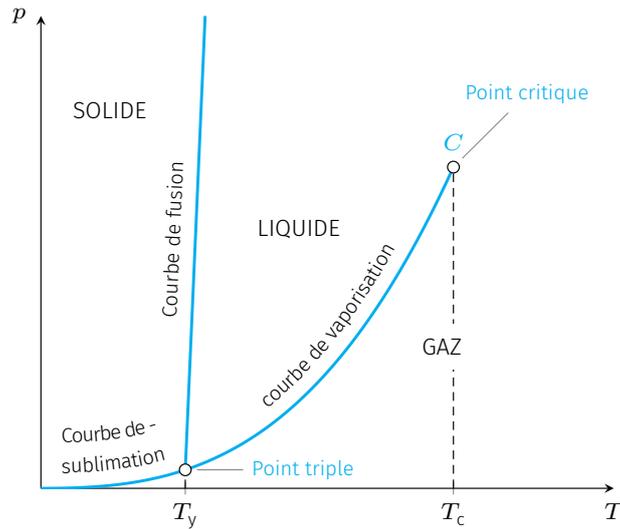


FIG. 6.5 : Courbe de vaporisation dans le diagramme $p - T$.

3 : Voir la vidéo située à l'adresse <https://youtu.be/jMfDB0g8ibY?si=AIoZxSzMfQSqwqJT>

En répétant l'opération pour différentes pressions, on peut tracer la courbe d'équilibre liquide-solide $p_{(s)\rightleftharpoons(\ell)} = g(T)$: c'est la **courbe de fusion**. Cette courbe est quasi verticale et présente en générale une pente positive. Dans ce cas, une augmentation de la pression d'un corps à l'état solide le stabilise, car le point représentatif de l'état du corps s'éloigne de la courbe de coexistence liquide/solide. À ce titre, l'eau fait figure d'exception puisqu'une augmentation de pression peut entraîner la fusion de la glace du fait de la pente négative de la courbe de fusion dans le diagramme de l'eau.

FIG. 6.6 : Diagramme pression-température complet pour un corps pur ne présentant qu'une seule structure cristalline et dont la phase solide est plus dense que la phase liquide (cas courant).



Corps pur	T_Y (°C)	p_Y (bar)
CO ₂	-56,6	5,2
H ₂	-259	70×10^{-3}
H ₂ O	0,010	$6,1 \times 10^{-3}$
N ₂	-210	0,122
O ₂	-219	$1,5 \times 10^{-3}$

TAB. 6.2 : Points triples de quelques corps purs.

La courbe de fusion coupe la courbe de vaporisation au point triple Y. En ce point triple, les trois phases (liquide, vapeur et solide) coexistent et sont en équilibre thermodynamique de sorte que la variance vaut

$$\mathcal{V} = c + 2 - \varphi = 1 + 2 - 3 = 0$$

Autrement dit, ce point ne dépend d'aucune variable. Il s'agit d'un point fixe caractéristique du corps pur (cf. TAB. 6.2).

À partir du point triple il faut considérer l'équilibre entre le gaz et le solide. Il existe alors une frontière $p_{(s)\rightleftharpoons(g)} = h(T)$, dite **courbe de sublimation** qui sépare les deux domaines solide et gaz.

Il est possible de rencontrer des frontières pour l'équilibre entre deux structures cristallines différentes comme c'est le cas dans le diagramme du soufre, FIG. 6.2.

Les diagrammes $p - T$ et $p - V$ sont en réalité des projections d'une surface d'état tridimensionnelle. En effet, chaque phase est décrite par une équation d'état $f(p, V, T) = 0$ ce qui se traduit par une surface dans l'espace p, V, T (cf. FIG. 6.7).

Règle des moments

Considérons un système diphasé, liquide/vapeur par exemple, en équilibre thermodynamique. Notons m_ℓ la masse de la phase liquide,

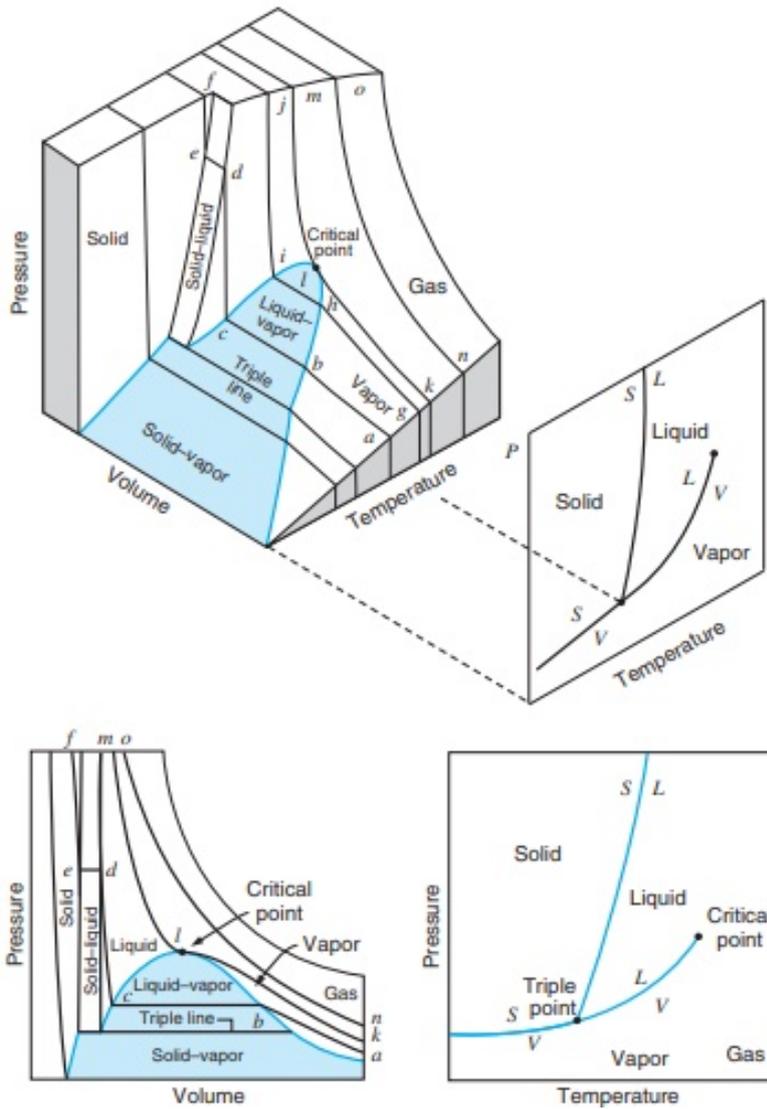


FIG. 6.7 : Surface d'état et ses différentes projections.

et m_g la masse de vapeur. Appelons x_g le **titre massique** de la vapeur, x_ℓ celui de la phase liquide. Par définition,

$$x_g = \frac{m_g}{m_g + m_\ell} \quad \text{et bien sûr} \quad x_g + x_\ell = 1$$

Appelons v_M le volume massique du mélange. Celui-ci occupe donc un volume $V_M = (m_\ell + m_g)v_M$. De même,

- ▶ la phase liquide occupe le volume $V_\ell = m_\ell v_\ell$, où v_ℓ est le volume massique de la phase liquide;
- ▶ la vapeur occupe le volume $V_g = m_g v_g$, où v_g est le volume massique de la phase vapeur.

Vu que ces deux phases sont disjointes, les volumes s'ajoutent :

$$V_M = (m_\ell + m_g)v_M = m_\ell v_\ell + m_g v_g$$

Notez que si l'on dispose des volumes molaires au lieu des volumes massiques, on obtient un titre molaire au lieu d'un titre massique. Cependant, dans le cas du corps pur, titre massique et titre molaire sont identiques.

En divisant par $(m_\ell + m_g)$, on obtient la loi

$$x_g = \frac{v_M - v_\ell}{v_g - v_\ell} = \frac{AM}{AB} \quad \heartsuit \quad (6.1)$$

La relation (6.1) s'interprète comme un rapport de deux longueurs dans le diagramme $p - V$. En effet, si l'on note M le point représentatif du mélange, A celui du liquide saturant et B celui de la vapeur saturante, alors AM/BM donne le titre massique en vapeur : c'est la *règle des moments*.

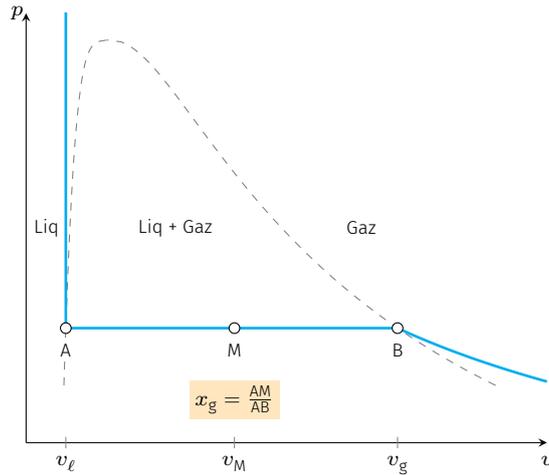


FIG. 6.8 : Détermination du titre en vapeur dans un diagramme de Clapeyron.

De manière générale, pour deux phases (1) et (2) en équilibre, on a

$$x_1 = \frac{v_M - v_2}{v_1 - v_2} \quad \text{avec } v \text{ les volumes massiques}$$

Exemple : contenu d'une bouteille de butane

Une bouteille de gaz de volume $V = 30,6 \text{ L}$ enferme $m = 10 \text{ kg}$ de butane (C_4H_{10}) partiellement liquéfié. On a les données suivantes :

- ▶ $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$
- ▶ masse volumique du butane liquide à 25°C : $\rho = 573 \text{ kg m}^{-3}$
- ▶ pression de vapeur saturante du butane à 25°C : $p_{\text{sat}} = 2,4 \text{ bar}$
- ▶ volume massique de la vapeur saturante à 25°C : $v_g = 162 \text{ L kg}^{-1}$

Cherchons quelle est la proportion de liquide dans ce mélange à $T = 25^\circ\text{C}$. Pour cela, calculons les volumes massiques des phases liquide et vapeur à la température T et à la pression de vapeur saturante correspondante.

Pour la phase liquide, on a $v_\ell = \frac{1}{\rho} = 1,75 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} = 1,75 \text{ L kg}^{-1}$.

Pour la phase gazeuse, on trouve dans les données $v_g = 162 \text{ L kg}^{-1}$.

Calculons maintenant le volume massique du mélange liquide-gaz :

$$v_m = \frac{V}{m} = 3,06 \text{ L kg}^{-1}$$

On constate que $v_m \in [v_\ell; v_g]$ ce qui prouve que les phases vapeur et liquide coexistent. Utilisons la règle des moments pour déterminer la frac-

tion massique x en liquide :

$$v_m = xv_\ell + (1-x)v_g \quad \text{soit} \quad x = \frac{v_m - v_g}{v_\ell - v_g} = 99,2\%$$

Autrement-dit, sur les 10 kg de butane, 9,92 kg sont à l'état liquide, ce qui représente un volume $V_\ell = 9,92/573 = 17,3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 17,3 \text{ L}$. Ainsi, le liquide occupe 56,6% du volume disponible.

6.2 Aspects énergétiques

Chaleur latente

Expérience

Plaçons de la glace dans un calorimètre à la pression atmosphérique, puis apportons de l'énergie thermique (par effet Joule par exemple). Traçons l'évolution de la température en fonction de l'énergie apportée. On observe un palier à la température de fusion durant laquelle le mélange s'enrichit en liquide : c'est la fusion.

La quantité d'énergie thermique qu'il a fallu fournir pour transformer intégralement la glace en eau liquide à la température de fusion est appelée **chaleur latente** de fusion. Si l'on procède à rebours, alors le système cède la même quantité d'énergie durant la solidification.

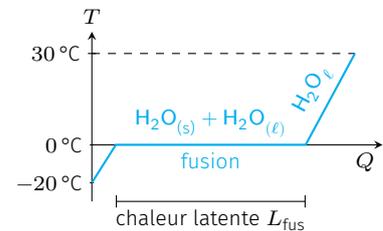


FIG. 6.9 : Évolution du profil de la température au cours de l'expérience.

Définition – La chaleur latente $L_{1 \rightarrow 2}$ de changement d'état est le transfert thermique qu'il faut fournir pour effectuer un changement de phase (1) \rightarrow (2), ceci à température constante et à la pression d'équilibre. Il s'agit donc d'une variation d'enthalpie :

$$L_{1 \rightarrow 2}(T) = H_2(T, p_{\text{eq}}(T)) - H_1(T, p_{\text{eq}}(T)) \quad [\text{en J}]$$

Les tables fournissent généralement les chaleurs latentes massiques (en J kg^{-1}) ou molaires (en J mol^{-1}). La chaleur latente massique ne dépend que de la température puisque la pression de l'équilibre (1) \rightleftharpoons (2) est fixée par la température.

Pour le corps pur, les chaleurs latentes de *fusion*, de *vaporisation* et de *sublimation* sont toutes positives : ces transformations puisent de l'énergie à l'extérieur. C'est par exemple ce qui explique pourquoi une bouteille de gaz en fonctionnement peu se recouvrir de givre. En effet, dans la bouteille de gaz en fonctionnement une partie du liquide se vaporise ce qui puisent de l'énergie thermique à la bouteille, provoquant ainsi son refroidissement. Si l'air extérieur est humide, du givre peut se former sur la bouteille.

Les chaleurs latentes de *solidification*, de *liquéfaction* et de *condensation* quant à elles correspondent aux valeurs opposées. Autrement dit, la solidification, la liquéfaction ainsi que la condensation s'accompagnent d'un dégagement de chaleur.

Corps pur	ℓ_{fus}	ℓ_{vap}
	en kJ kg^{-1}	
CH_4	59	511
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})$	108	855
H_2O	334	2264
NH_3	332	1369
Pb	23,0	871
Si	1790	$12,8 \times 10^3$

TAB. 6.3 : Chaleurs latentes de fusion et de vaporisation pour quelques corps purs, à 1 bar.

Mesures de chaleur latente

Chaleur latente de fusion – On peut déterminer la chaleur latente de fusion par calorimétrie. Prenons l'exemple de l'eau pour fixer les idées. Le protocole consiste à mettre une masse m_ℓ de liquide dans un calorimètre. On attend que la température s'équilibre à une valeur T_1 que l'on mesure. On ajoute ensuite une masse m_s de glace de température $T_2 < T_{\text{fus}}$. On mélange et on attend l'équilibre thermique. On se sera arrangé pour que les masses choisies permettent à la glace de fondre complètement. À la fin, on obtient de l'eau liquide à une température $T_{\text{eq}} > T_{\text{fus}}$. La mesure des températures et des masses permet de déduire la chaleur latente si l'on connaît les capacités thermiques.

Dans un premier temps, pour simplifier, imaginons le calorimètre parfait, c'est-à-dire adiabatique et de capacité thermique négligeable. Étudions la transformation du système formé par le calorimètre et son contenu. La transformation est monobare et adiabatique, d'où

$$Q_p = 0 = \Delta H$$



FIG. 6.10 : Transformation du calorimètre et son contenu.

L'enthalpie étant une grandeur additive on a également

$$\Delta H = \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{liquide}} + \Delta H_{\text{solide}}$$

avec $\Delta H_{\text{calorimètre}} = 0$ puisque le calorimètre est de capacité négligeable. Le liquide se refroidit de T_1 à T_{eq} de sorte que $\Delta H_{\text{liquide}} = m_\ell c_{p,\ell}(T_{\text{eq}} - T_1)$. Quant à la glace, on peut toujours imaginer un chemin réversible qui amène la glace à la température de fusion, la fait fondre puis la réchauffe jusqu'à T_{eq} . Ainsi, $\Delta H_{\text{solide}} = m_s c_{p,s}(T_{\text{fus}} - T_2) + m_s \ell_{\text{fus}} + m_s c_{p,\ell}(T_{\text{eq}} - T_{\text{fus}})$. Finalement, le bilan d'énergie donne

$$\ell_{\text{fus}} = c_{p,\ell} \left[(T_{\text{fus}} - T_{\text{eq}}) + \frac{m_\ell}{m_s} (T_1 - T_{\text{eq}}) \right] + c_{p,s} (T_2 - T_{\text{fus}})$$

Si le calorimètre présente une capacité thermique C , il faut ajouter le terme $\frac{C}{m_s}(T_1 - T_{\text{eq}})$.

Chaleur latente de vaporisation – On utilise le dispositif de la FIG. 6.11, dans lequel on vaporise le liquide en apportant de l'énergie thermique par effet Joule, et on recueille cette vapeur dans un bécber après l'avoir refroidie grâce à un réfrigérant. Choisissons comme système l'ensemble formé par le ballon, le liquide et la résistance électrique alimentée en alternatif. Ce système subit une transformation monobare.

En régime permanent, l'énergie électrique sert essentiellement à vaporiser le liquide. Faisons un bilan d'énergie entre les instants t et

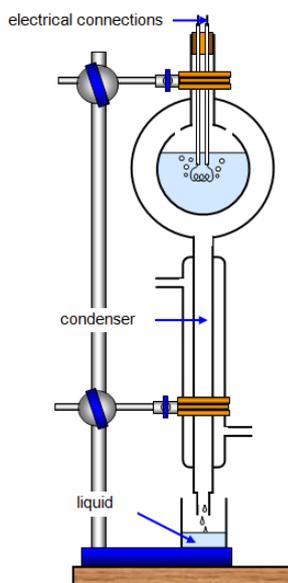


FIG. 6.11 : Dispositif pour mesurer la chaleur latente de vaporisation.

$t + \tau$ durant lesquels une masse m s'est vaporisée :

$$\Delta H = W_{\text{elec}} + Q = \Delta H_{\text{ballon}} + \Delta H_{\text{resistance}} + \Delta H_{\text{liq}}$$

avec :

- ▶ le travail électrique fourni $W_{\text{elec}} = RI_{\text{eff}}^2 \tau$ que l'on peut facilement mesurer;
- ▶ les pertes thermiques représentées par Q ($Q < 0$);
- ▶ $\Delta H_{\text{ballon}} = \Delta H_{\text{resistance}} = 0$ puisque le ballon et la résistance restent à la même température une fois le régime permanent établi;
- ▶ Enfin $\Delta H_{\text{liq}} = m\ell_{\text{vap}}$.

On aboutit à la relation

$$RI_{\text{eff}}^2 \tau + Q = m\ell_{\text{vap}}$$

Cette équation présente deux inconnues : la chaleur latente ℓ_{vap} et les pertes thermiques Q . On réalise alors deux expériences avec des valeurs différentes d'intensité électrique, mais en fixant la même durée τ . Si l'on admet que le terme Q ne change pas⁴, on trouve deux équations à deux inconnues dont la résolution permet de déterminer Q et ℓ_{vap} .

⁴ : En effet, en vertu de la loi de convection (8.7), les pertes sont proportionnelles à la durée et à la différence entre la température extérieure et celle du système. Cette dernière étant constante et égale à la température de vaporisation, le flux thermique vers l'extérieur est constant

Entropie de changement d'état

Le changement de phase s'accompagne d'un saut d'entropie que l'on peut relier à la chaleur latente. En effet, considérons un processus réversible isobare qui effectue une transition de phase à la température T et à la pression $p_{\text{eq}}(T)$. Le second principe donne

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2(T, p_{\text{eq}}(T)) - S_1(T, p_{\text{eq}}(T)) = \int_{T=\text{cte}} \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{Q_p}{T}$$

On en déduit, la relation

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T} \quad \heartsuit \quad (6.2)$$

Cette relation implique que le signe de la chaleur latente est liée à celle de l'entropie de changement d'état. Si l'entropie augmente alors la chaleur latente est positive. Ainsi, un changement d'état vers une phase plus désordonnée absorbe de la chaleur

Exercice – Les tables thermodynamiques donnent pour l'eau les informations suivantes.

T (°C)	p_{sat} (atm)	h_{ℓ} (J g ⁻¹)	h_g (J g ⁻¹)
100	1	419	2676

En déduire l'entropie massique de vaporisation de l'eau à 100 °C.

Rép. $\Delta s_{\text{vap}}(100 \text{ °C}) = 6,05 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

Diagramme des frigoristes

Nous avons rencontrés jusqu'ici différents diagrammes : le diagramme de Clapeyron ($p-v$), le diagramme d'Amagat ($pV-p$) et le diagramme $p-T$. Le diagramme des frigoristes est un diagramme d'état où $\ln(p)$ est en ordonnée et l'enthalpie massique h en abscisse. Ce diagramme est très utilisé dans l'étude des machines frigorifiques, d'où son nom.

Par exemple, la Fig. 6.12 représente le diagramme des frigoristes pour l'eau. Le domaine limité par un trait discontinu correspond à l'équilibre liquide/vapeur. À gauche, on trouve le domaine de stabilité du liquide⁵, et à droite celui du gaz.

5 : En effet, on a $h_g - h_\ell = \ell_{\text{vap}} > 0$ ce qui signifie que la phase liquide présente une enthalpie massique plus faible que la phase gazeuse à la même température.

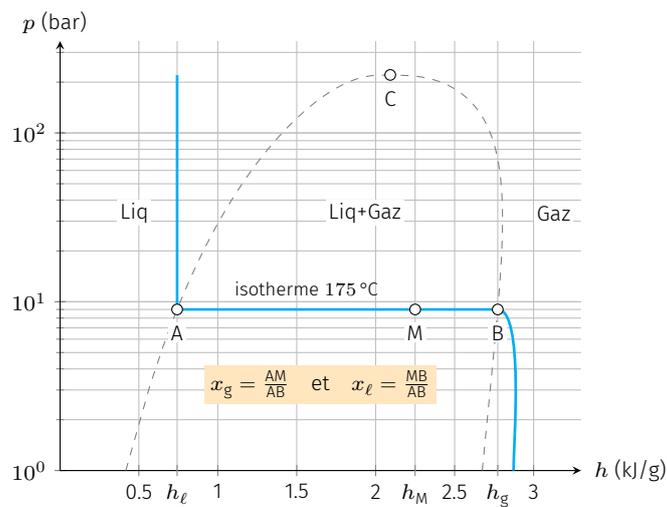


Fig. 6.12 : Diagramme des frigoristes de l'eau. Notez l'axe logarithmique vertical.

Sur ce diagramme, l'isotherme $T = 175^\circ\text{C}$ est tracée. Le pallier AB correspond au domaine de coexistence des deux phases liquide et vapeur. Sa position verticale nous renseigne sur la pression de vapeur saturante (ici $p_{\text{sat}} = 9 \text{ bar}$). Sa largeur nous renseigne sur la chaleur latente puisque

$$AB = h_g - h_\ell = \ell_{\text{vap}}(T)$$

On voit notamment que la chaleur latente diminue au fur et à mesure que l'on s'approche du point critique jusqu'à s'annuler au point critique.

L'enthalpie des phases condensées dépend faiblement de la pression de sorte qu'en première approximation $h \simeq h(T)$ pour le liquide pur. C'est pourquoi la branche isotherme de gauche est quasi-verticale. De même, si l'on se place à faible pression et loin du point critique, le gaz est bien décrit par le modèle du gaz parfait. Dans ce cas, en vertu de la seconde loi de Joule, l'enthalpie ne dépend que de la température et l'isotherme est alors également verticale.

Dans le cas d'un mélange liquide/vapeur, si l'on connaît la position du système dans le diagramme, alors on peut en déduire la composition du mélange à l'aide de la règle des moments que l'on a déjà rencontrée. En effet, de part l'additivité de l'enthalpie on peut écrire

$$H_M = H_\ell + H_g \quad \text{soit} \quad (m_\ell + m_g) h_M = m_\ell h_\ell + m_g h_g$$

En divisant par la masse totale ($m_\ell + m_g$) et en utilisant $x_\ell = 1 - x_g$, on obtient

$$h_M = x_g h_g + (1 - x_g) h_\ell$$

Et si l'on fait intervenir les distances AM et AB (cf. FIG. 6.12), on trouve

$$x_g = \frac{h_M - h_g}{h_\ell - h_g} = \frac{AM}{AB}$$

La règle des moments que l'on a déjà rencontrée se généralise. Si G est une grandeur extensive (énergie, enthalpie, entropie, volume) alors la grandeur massique g vérifie

$$g_M = x_1 g_1 + (1 - x_1) g_2$$

6.3 Quelques applications

Évaporation

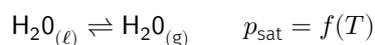
L'évaporation est un lent processus de vaporisation dont on fait couramment l'expérience. Par exemple, le séchage du linge à l'air libre ou la thermorégulation des humains utilisent ce phénomène.

Imaginons de l'eau à 20 °C dans une enceinte initialement vide dont le volume est supérieur au volume qu'occupe le liquide. En l'absence de pression extérieure, le liquide est manifestement instable. Très rapidement, des molécules d'eau passent à l'état vapeur ce qui augmente la pression extérieure. S'il y a suffisamment de liquide, le processus s'arrête lorsque la pression atteint la valeur de la pression de vapeur saturante, à savoir ici $p_{\text{sat}} = 23 \text{ mbar}$.

Cet équilibre est en réalité le résultat de deux flux contraires qui se compensent :

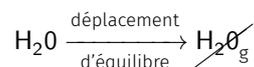
- ▶ Les molécules de la phase liquide ont une probabilité non nulle de passer dans la phase vapeur ce qui peut se résumer par le processus $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Cette probabilité est d'autant plus élevée que la température est élevée.
- ▶ Les molécules de vapeur d'eau ont quant à elles la possibilité de migrer dans la phase liquide du fait des incessantes collisions avec l'interface liquide/vapeur. La probabilité de passer dans la phase liquide augmente ainsi avec la pression partielle en eau. C'est le processus $\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

À l'équilibre ces deux processus se compensent, ce qui explique pourquoi la pression d'équilibre ne dépend que de la température :



Ouvrons maintenant l'enceinte de façon à mettre son contenu en contact avec de l'air sec à la pression atmosphérique. L'air emporte la vapeur d'eau ce qui diminue fortement la pression partielle en

vapeur d'eau et brise l'équilibre. On déplace ainsi l'équilibre vers la droite en éliminant constamment la vapeur d'eau :



Au fil du temps, la quantité de liquide diminue : c'est l'**évaporation**.

Ce déséquilibre ne concerne que les molécules d'eau situées à l'interface entre les deux phases ce qui explique pourquoi l'évaporation est un phénomène lent. Quant aux molécules situées au sein du liquide, vu qu'elles sont soumises à une pression liquide de 1 atm, elles sont dans un état stable à 20 °C, comme l'indique le diagramme de la FIG. 6.13. Cette évaporation s'accompagne d'une absorption de chaleur.

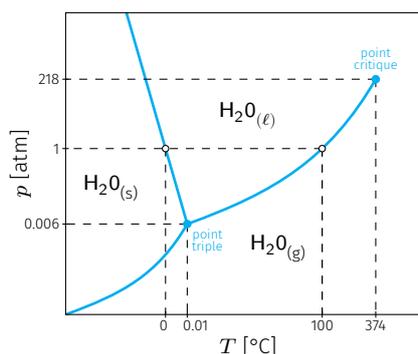


FIG. 6.13 : Diagramme de l'eau.

6 : Dans ce cas, on dit que le taux d'hygrométrie relatif est de 100%. Un taux d'hygrométrie de 50% signifie que la pression de vapeur d'eau dans l'air est la moitié de la pression de vapeur saturante à la température considérée.

7 : surtout si la température dépasse 37 °C, car dans ce cas, le corps humain ne peut plus se refroidir par conduction thermique.

8 : Les tours de refroidissement des centrales thermiques et nucléaires s'appuient sur ce processus.

Cette énergie thermique est surtout prélevée au liquide qui se refroidit donc. C'est sur ce principe que repose la régulation thermique des humains induit par la transpiration. Cette régulation thermique sera d'autant plus efficace que l'air est sec. Dans une atmosphère humide, en revanche, le processus d'évaporation est ralenti, voire bloqué si l'air est saturé ($p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{sat}}$). Cela explique pourquoi une atmosphère humide et chaude est particulièrement difficile à supporter pour un être humain⁷.

Ébullition

Contrairement à l'évaporation, l'ébullition est un processus de vaporisation qui se développe en volume et de façon beaucoup plus rapide. De ce fait, les échanges thermiques mises en jeu sont beaucoup plus importants⁸.

Imaginons un récipient contenant de l'eau liquide, posé sur une surface chauffante. Un gradient thermique s'installe alors entre le fond et la surface libre du liquide. Au sein du liquide la pression vaut sensiblement $p = 1$ atm de sorte que les premières bulles apparaissent au fond dès que $p = p_{\text{sat}}(T_{\text{fond}})$ c'est-à-dire dès que $T_{\text{fond}} = 100$ °C.

Du fait de la poussée d'Archimède, ces bulles entament une ascension au cours de laquelle la température décroît ce qui fait les fait disparaître. Pour qu'elles puissent atteindre la surface, il faut qu'il y règne une température au moins égale à 100 °C. Dans ce cas, la surface devient le siège de remous provoquée par l'éclatement des bulles : on dit qu'il y a **ébullition**.

De manière générale, la température d'ébullition est définie par la relation

$$p_{\text{sat}}(T_{\text{eb}}) = p_{\text{atm}}$$

ce qui donne $T_{\text{eb}} = 100^\circ\text{C}$ pour l'eau si $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$. Puisque $p_{\text{sat}}(T)$ est une fonction croissante de la température, on comprend pourquoi la température d'ébullition diminue quand on monte en altitude puisque la pression atmosphérique y est plus faible qu'au sol.

L'ébullition est un processus complexe qui met en jeu les phénomènes de tension de surface, de convection, de coalescence et d'instabilité hydrodynamique. Pour en savoir plus, voir [7]

Stockage des fluides

Si l'on veut stocker un fluide qui se présente à l'état gazeux dans les conditions usuelles de pression et de température, on a intérêt, pour limiter son encombrement, à le mettre dans un état le plus condensé possible. Deux possibilités s'offrent à nous.

- **Réduire la température** – Il s'agit de stocker le fluide à l'état liquide en diminuant sa température (chemin $E_1 \rightarrow E_2$ sur la FIG. 6.14). On le conserve dans un conteneur cryogénique aux parois adiabatiques qui présente une petite ouverture afin d'assurer une pression constante (pour des raisons de sécurité). L'isolation thermique n'étant pas parfaite, une partie du liquide s'évapore ce qui limite le temps de conservation. Cette technique est courante pour l'azote et l'oxygène.

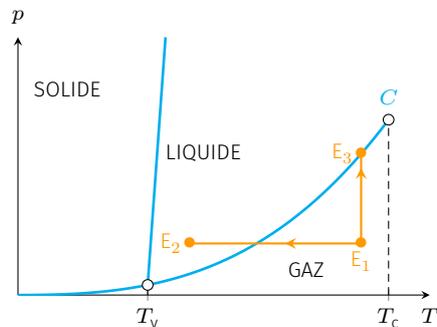
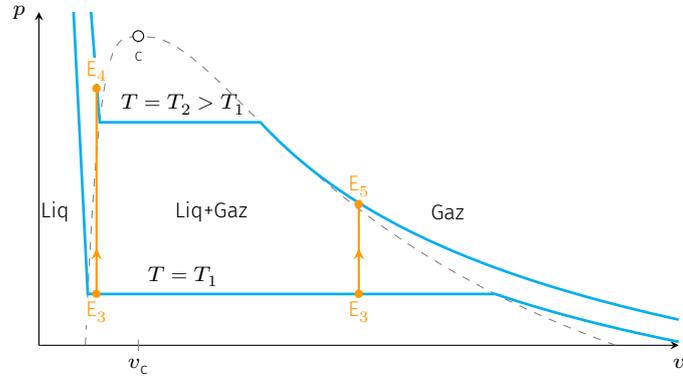


FIG. 6.14 : Différentes stratégies pour stocker un fluide à l'état gazeux dans les conditions usuelles

- **Augmenter la pression** – On stocke le fluide sous haute pression et à température ambiante dans une bouteille hermétique supportant les fortes pressions (chemin $E_1 \rightarrow E_3$ sur la FIG. 6.14). Si la température ambiante est supérieure à la température critique, le fluide se trouve dans l'état hypercritique. Sinon le fluide est sous la forme d'un mélange liquide/gaz à la pression de vapeur saturante. Dans ce cas, on est tenté de diminuer le volume massique pour stocker le maximum de fluide, mais il faut prendre garde aux problèmes de sécurité. En effet, si le volume massique est inférieur au volume critique v_c , une élévation accidentelle de température de l'environnement peut entraîner la liquéfaction complète du liquide et une augmentation considérable de la pression, d'où le risque d'explosion. Alors que si

$v > v_c$, une augmentation accidentelle de température entraînera la vaporisation complète et une moindre augmentation de pression, le gaz étant compressible (FIG. 6.15). Les bouteilles de butane et de propane comme source de carburant domestique, ou les extincteurs à CO_2 utilisent cette technique.

FIG. 6.15 : Effet d'une augmentation de température sur un mélange liquide-gaz selon que v est supérieur ou inférieur à v_c .



L'étude des machines thermiques, qui historiquement est à l'origine de la naissance de la thermodynamique, est ici présentée comme une conséquence des principes de la thermodynamique. La machine frigorifique et le moteur de Stirling permettront d'illustrer notre propos.

Version en ligne

femto-physique.fr/thermodynamique/machines-thermiques.php

7.1 Théorie des machines . . .	65
Généralités	65
Cycle monoherme fermé . . .	66
Moteur ditherme	66
Récepteur ditherme	68
7.2 Étude d'une machine	
frigorifique	69
Principe	69
Calcul de l'efficacité	70
7.3 Le moteur de Stirling . . .	71
Description	71
Calcul du rendement	72

7.1 Théorie des machines

Généralités

Une **machine thermique** est un dispositif qui permet d'effectuer des conversions d'énergie thermique en travail, de travail en énergie thermique et/ou des transferts thermiques d'une source à une autre. Ceci est réalisé grâce à un fluide¹ qui subit un *cycle de transformations*. Le cycle est :

- ▶ fermé, s'il n'y'a pas d'échange de matière avec l'extérieur;
- ▶ ouvert dans le cas contraire.

Exemples

Un réfrigérateur, une pompe à chaleur, un moteur à air chaud sont des machines thermiques en cycle fermé.

Le moteur à combustion interne, le moteur à réaction sont des machines thermiques à cycle ouvert.

On distingue deux types de machines thermiques :

- ▶ les **moteurs** sont des machines qui fournissent un travail mécanique global vers l'extérieur : $W < 0$;
- ▶ les **récepteurs** sont des machines qui reçoivent du travail afin de produire un transfert thermique dans un sens « non naturel » (du froid vers le chaud).

Pour mesurer la performance de ces conversions d'énergie, on définit l'**efficacité** par le facteur²

$$\eta = \left| \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie couteuse}} \right| \quad \heartsuit \quad (7.1)$$

1 : Le fluide sera notre système thermodynamique.

2 : On parle aussi de facteur de performance.

3 : Rappelons qu'un thermostat est un système de suffisamment grande capacité thermique pour que tout apport ou retrait d'énergie thermique n'entraîne aucune variation de sa température.



FIG. 7.1 : Schéma énergétique d'une machine monoherme.

Cycle monoherme fermé

Considérons un fluide échangeant, au cours d'un cycle, une énergie thermique Q_1 avec un thermostat³ de température T_1 , et un travail total W . On parle de **cycle monoherme**.

Les bilans d'énergie et d'entropie effectués sur un cycle nous amène à écrire

$$\Delta U = 0 = Q_1 + W \quad \text{et} \quad \Delta S = 0 = \frac{Q_1}{T_1} + S_c \geq \frac{Q_1}{T_1}$$

En effet, comme le fluide revient dans le même état après un cycle, la variation de toute fonction d'état est nulle après un cycle. On en tire $Q_1 \leq 0$ et $W \geq 0$. Autrement dit, ça ne peut pas être un moteur.

Principe de Thomson

Il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique qui produise du travail à partir d'une seule source de chaleur.

Cet énoncé que l'on doit à William Thomson (Lord Kelvin) est complètement équivalent au second principe.

Moteur ditherme

Considérons un fluide qui, au cours d'un cycle de transformations, échange de l'énergie thermique avec deux thermostats. On note Q_f le transfert thermique échangé avec une source froide de température T_f , et Q_c celui échangé avec une source chaude de température $T_c > T_f$. On note W le travail total échangé au cours d'un cycle.

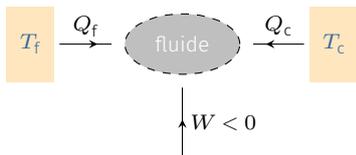


FIG. 7.2 : Schéma énergétique d'un moteur ditherme.

Un bilan d'énergie et d'entropie donne :

$$W + Q_f + Q_c = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

Par définition d'un moteur, la machine doit fournir du travail : $W < 0$. Il en découle deux relations d'ordre :

$$Q_c + Q_f > 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_f}{T_f} \leq -\frac{Q_c}{T_c}$$

c'est-à-dire

$$0 < Q_c + Q_f \leq Q_c \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right)$$

En conclusion, la source chaude doit fournir de la chaleur ($Q_c > 0$) et la source froide en absorber ($Q_f < 0$).

Le plus souvent, la source froide est l'atmosphère dont l'existence ne nous coûte rien. L'efficacité du moteur est alors définie par

$$\eta_{\text{moteur}} = \frac{|W|}{Q_c} = \frac{-W}{Q_c} \quad \heartsuit \quad (7.2)$$

Ce rendement ne peut pas dépasser une valeur maximale fixée par la température des sources chaudes et froides. En effet,

$$\frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} < 1$$

Théorème de Carnot

L'efficacité d'un moteur ditherme est maximale lorsque le cycle est décrit de façon réversible. Cette efficacité maximale, également appelée rendement de Carnot, ne dépend que des températures T_c et T_f :

$$\eta_{\text{moteur}} \leq \eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Plus les irréversibilités sont importantes et plus l'efficacité s'éloigne du rendement de Carnot.

Cycle de Carnot – le cycle décrit par un moteur ditherme *réversible* est dit cycle de Carnot. Il est constitué de deux isothermes T_c et T_f durant lesquels le fluide échange de l'énergie thermique, et deux adiabatiques réversible, c'est-à-dire deux isentropiques.

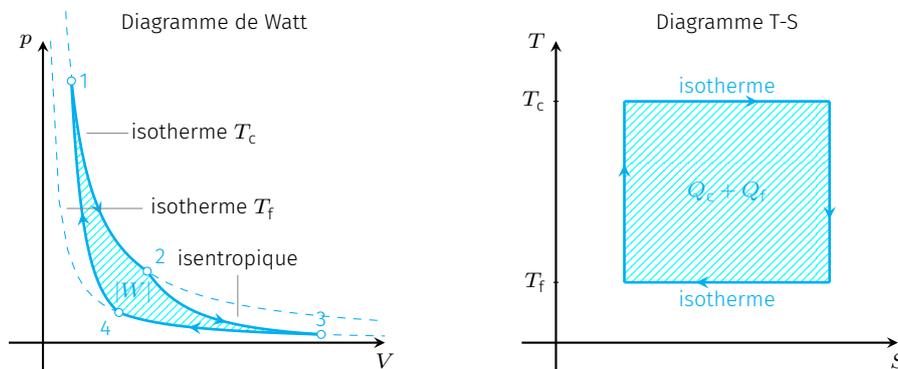


FIG. 7.3 : Cycle de Carnot représenté dans le diagramme p-V (diagramme de Watt) et le diagramme T-S. Dans le diagramme p-V, l'aire du cycle correspond au travail fourni par cycle. Dans le diagramme T-S l'aire du cycle correspond à $Q_c + Q_f$.

Dans le diagramme de Watt (diagramme p-V), le cycle décrit un circuit dont l'aire représente le travail fourni durant un cycle. Ce cycle est décrit dans le sens horaire car

$$\oint_{\text{cycle}} p dV = -W > 0$$

Dans le diagramme T-S, le cycle de Carnot décrit un rectangle dont l'aire représente la chaleur totale échangée. Ce cycle est décrit dans le sens horaire également car

$$\oint_{\text{cycle}} T dS = Q_c + Q_f > 0$$

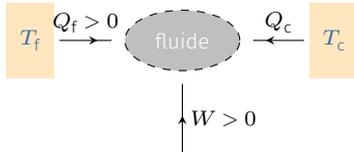


FIG. 7.4 : Schéma énergétique d'une machine frigorifique ditherme.

4 : On peut noter que la source chaude reçoit plus de chaleur qu'on en extrait de la source froide, car $Q_f + Q_c > Q_f$. On parle aussi de COP pour *coefficient de performance*.

6 : Il s'agit du cycle de Carnot déjà décrit pour le moteur ditherme, à ceci près que le sens de parcours est antihoraire car $\oint p dV < 0$.

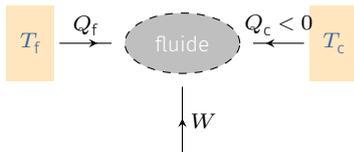


FIG. 7.5 : Schéma énergétique d'une pompe à chaleur.

Attention à exprimer les températures en kelvin!

Récepteur ditherme

On a les mêmes équations que pour un moteur ditherme à ceci près que $W > 0$ par hypothèse. On distingue deux types de récepteur :

- ▶ la machine frigorifique dont le rôle consiste à refroidir une source froide ($Q_f > 0$);
- ▶ la pompe à chaleur dont le rôle consiste à réchauffer une source chaude ($Q_c < 0$).

Machine frigorifique ditherme – Le fluide échange de la chaleur avec une source froide (le local à réfrigérer) et une source chaude (l'extérieur). Le bilan d'énergie et d'entropie donne

$$Q_f + Q_c = -W < 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

Par définition $Q_f > 0$ (la source froide donne de l'énergie au fluide). Par conséquent $Q_c < 0$: le fluide cède de l'énergie thermique à l'extérieur⁴.

L'efficacité⁵ d'une machine frigorifique est définie par

$$\eta_{\text{frigo}} = \frac{Q_f}{W} \quad \heartsuit \quad (7.3)$$

À l'instar du moteur ditherme, l'efficacité d'une machine frigorifique est maximale lorsque le cycle est décrit de manière réversible⁶, et sa valeur ne dépend que des températures T_c et T_f :

$$\eta_{\text{frigo}}^{\text{max}} = \frac{Q_f}{-Q_f - Q_c} = \frac{1}{-Q_c/Q_f - 1} = \frac{1}{T_c/T_f - 1} = \frac{T_f}{\Delta T}$$

Pompe à chaleur ditherme – Récepteur ditherme dont la source chaude correspond au local à chauffer. Par définition $Q_c < 0$ (la source chaude reçoit de l'énergie de la part du fluide). Les principes de la thermodynamique aboutissent aux mêmes conclusions que pour la machine frigorifique. Cependant, la définition de l'efficacité est différente :

$$\eta_{\text{PAC}} = \frac{|Q_c|}{W} \quad \heartsuit \quad (7.4)$$

Là encore le facteur de performance est maximum lorsque les transformations sont réversibles. On laisse le lecteur vérifier que

$$\eta_{\text{PAC}}^{\text{max}} = \frac{T_c}{\Delta T}$$

Exemple

Imaginons une pompe à chaleur ditherme fonctionnant en hiver de façon réversible. La température de la source froide est prise à 4°C et celle de

la source chaude à 20 °C. On trouve alors

$$\eta_{\text{PAC}} = \frac{T_c}{\Delta T} = \frac{273 + 20}{20 - 4} = 18,3$$

Autrement dit, si l'on suppose que la machine est alimentée électriquement et que le rendement de conversion électromécanique est de 100%, alors 1 J électrique permet d'apporter 18,3 J thermique dans l'habitation : c'est 18,3 fois plus rentable qu'un chauffage électrique qui convertit 1 J électrique en 1 J thermique.

En pratique le coefficient de performance d'une pompe à chaleur est de l'ordre de 3.

7.2 Étude d'une machine frigorifique

Les changements d'état sont mis à profit dans les machines frigorifiques et les pompes à chaleur. L'utilisation d'un mélange liquide/gaz est particulièrement intéressante dans la mesure où l'évaporation ou la liquéfaction peuvent s'effectuer à température constante, ce qui permet d'obtenir des efficacités proches de l'efficacité maximale.

Nous détaillons ici le cycle simplifié d'une machine frigorifique.

Principe

Un fluide (ammoniac, isobutane, fréons, ...) décrit un cycle au cours duquel il change d'état. Lors de la vaporisation dans l'évaporateur, le fluide absorbe de l'énergie thermique provenant du local à réfrigérer, ce qui permet de le maintenir froid. Décrivons le cycle thermodynamique décrit par le fluide (FIG. 7.7).

- ▶ Transformation AB : le fluide à l'état de vapeur sèche passe dans un compresseur qui augmente la pression du fluide. Cette compression peut être assimilée en première approximation à une compression adiabatique réversible. La température augmente donc.
- ▶ Transformation BC : la vapeur sèche passe dans le condenseur et cède de la chaleur à l'extérieur en se liquéfiant (Q_{BC}). Supposons que C se trouve sur la courbe de saturation (courbe d'ébullition).
- ▶ Transformation CD : le liquide passe à travers un détendeur. On assimilera cette détente à une détente de Joule-Thomson qui conserve l'enthalpie. Cette détente produit une vaporisation partielle et un refroidissement.
- ▶ Transformation DA : enfin, le mélange liquide/vapeur s'enrichit en vapeur dans l'évaporateur jusqu'à atteindre l'état de vapeur sèche, ce qui absorbe la quantité d'énergie thermique Q_{DA} . Le cycle se répète ensuite.

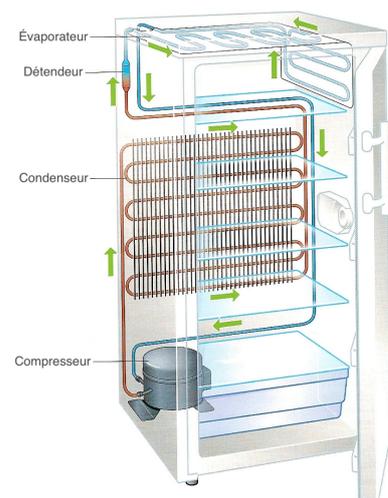


FIG. 7.6 : Schéma d'un réfrigérateur.

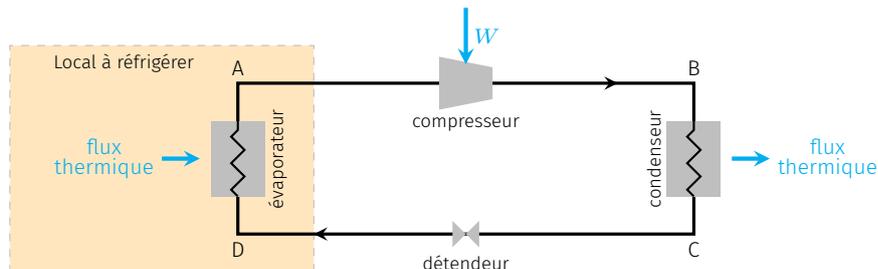


FIG. 7.7 : Principe d'une machine frigorifique.

Calcul de l'efficacité

Décrivons le cycle dans un diagramme $p-v$ en échelle log, et dans un diagramme des frigoristes (FIG. 7.8). Le trajet AB est supposé adiabatique réversible. Si le fluide est un gaz parfait, la loi de Laplace nous indique que le trajet AB est rectiligne de pente $-\gamma$. En B on a de la vapeur sèche chaude. Le passage dans le condenseur, le refroidit à la température T_c puis le liquéfie entièrement. Le passage dans le détendeur de Joule-Thomson conserve l'enthalpie : le trajet est donc vertical dans le diagramme des frigoristes. On arrive sur un palier de température T_f . Il est possible de connaître la composition du mélange à partir de la règle des moments. Enfin, le trajet DA referme le cycle en vaporisant complètement le liquide ce qui absorbe un énergie thermique Q_f .

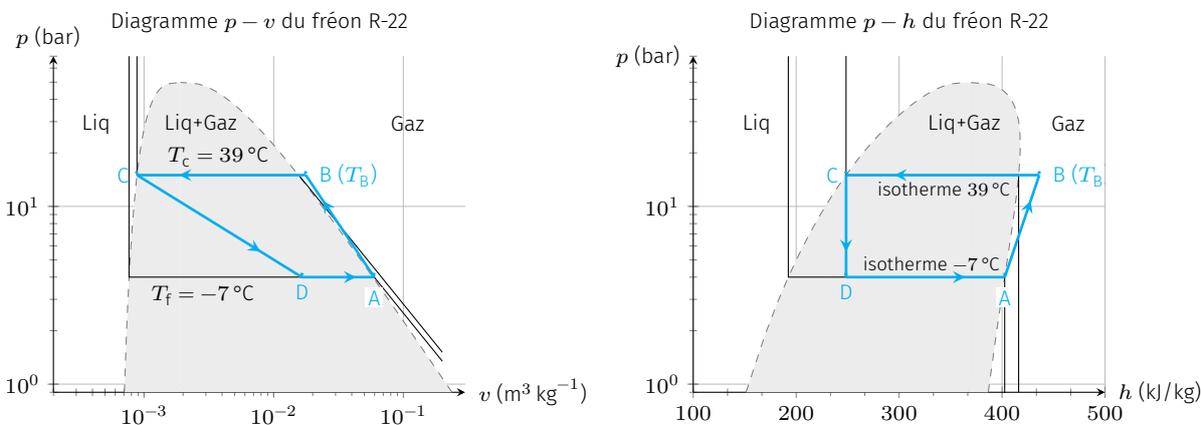


FIG. 7.8 : Diagramme de Clapeyron et des frigoristes du Chlorodifluorométhane, un fluide couramment utilisé (appelé R22) dans les machines frigorifiques jusqu'en 2015 en France.

L'efficacité vaut, si les phases AB et CD sont adiabatiques :

$$\eta = \frac{Q_{DA}}{W} = \frac{Q_{DA}}{-Q_{DA} - Q_{BC}}$$

ce qui donne en termes d'enthalpie :

$$\eta = \frac{h_A - h_D}{h_D - h_A - h_C + h_B}$$

Ainsi, l'efficacité d'une machine frigorifique se calcule aisément à l'aide d'un diagramme des frigoristes. On peut aussi la calculer à partir des chaleurs latentes et du titre massique x_g de vapeur en sortie

du détenteur (point D). En effet, on a

$$\begin{cases} h_A - h_D = m \ell_{\text{vap}}(T_f) = m(1 - x_g) \ell_{\text{vap}}(T_f) \\ h_C - h_B = m c_{p,g}(T_C - T_B) + m \ell_{\text{liq}}(T_C) \end{cases}$$

On en déduit, en utilisant $\ell_{\text{liq}}(T_C) = -\ell_{\text{vap}}(T_C)$,

$$\eta = \frac{(1 - x_g) \ell_{\text{vap}}(T_f)}{\ell_{\text{vap}}(T_C) - (1 - x_g) \ell_{\text{vap}}(T_f) + c_{p,g}(T_B - T_C)}$$

Exemple

Prenons les données correspondant au cycle de la Fig. 7.8 : $T_f = -7^\circ\text{C}$, $T_C = 39^\circ\text{C}$, $T_B = 60^\circ\text{C}$, $\ell_{\text{vap}}(T_C) = 168 \text{ kJ kg}^{-1}$, $\ell_{\text{vap}}(T_f) = 211 \text{ kJ kg}^{-1}$, $c_{p,g} = 1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $x = 27\%$. Le calcul numérique donne alors $\eta = 4,4$. Autrement dit, 1 J mécanique fourni, permet d'extraire 4.4 J thermique.

Le coefficient de performance est inférieur à celui de Carnot donné par $\eta^{\text{carnot}} = \frac{T_f}{T_C - T_f} = 5,8$. En effet, la machine décrite n'est ni ditherme (la température varie entre B et C), ni réversible (la détente de Joule-Kelvin est irréversible).

Exercice – Quelle puissance thermique le frigo extrait à la source froide si le fluide circule avec un débit massique de 1 g/s ?

Rép. 154 W.

7.3 Le moteur de Stirling

Description

En 1816, il y a plus de deux siècles, l'ingénieur Robert Stirling déposa un brevet décrivant le principe d'un moteur à air chaud. De l'air enfermée dans une enceinte subit différentes compressions et détentes à différentes températures. L'apport de chaleur n'est pas interne⁷, mais externe, et peut être d'origine chimique (combustion), solaire et même nucléaire.

Ce type de moteur fait l'objet de nombreuses recherches, et il n'est pas impossible que dans un futur proche ce moteur joue un rôle dans la production d'électricité à usage local, du fait de ses nombreux avantages :

- ▶ il présente un bon rendement;
- ▶ il est silencieux du fait de l'absence de valves et de soupapes;
- ▶ sa maintenance est assez simple.

Différentes configurations existent. Décrivons le moteur de Stirling dans une configuration dite γ .

De l'air est enfermé dans une enceinte hermétique et subit différentes transformations grâce à l'emploi de deux pistons qui exécutent des mouvements déphasés de 90° .

7 : contrairement aux moteurs à combustion interne, où c'est la combustion d'un carburant au sein du fluide qui produit un transfert thermique.

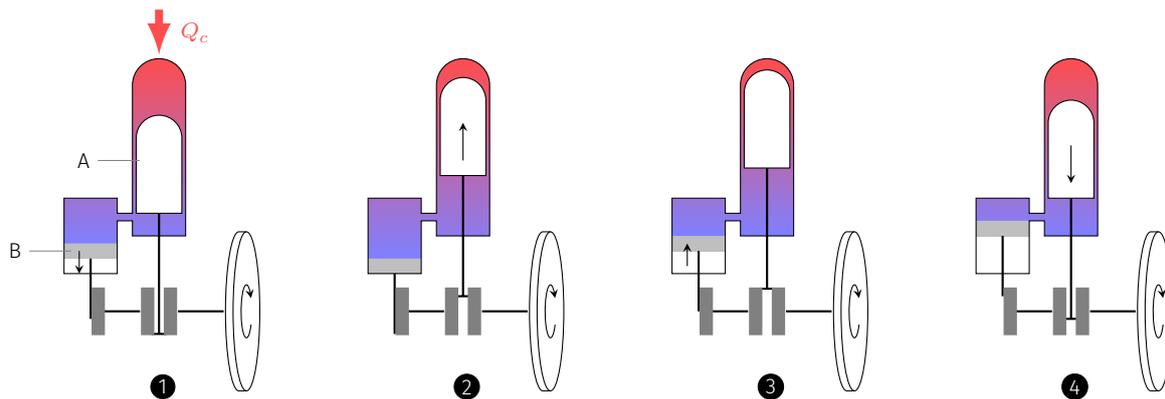


FIG. 7.9 : Les différentes phases du cycle de Stirling (A : piston de refoulement, B : piston moteur).

- ▶ Le *piston moteur* (PM) actionne un volant d'inertie lequel est relié, via une courroie, à un générateur électrique ce qui permet une conversion d'énergie mécanique en énergie électrique.
- ▶ Le *piston de refoulement* (PR) permet juste de déplacer l'air en la mettant en contact avec la source chaude ou en l'éloignant de celle-ci.

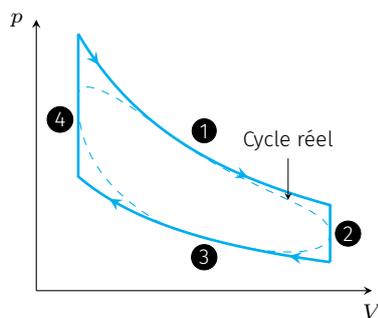


FIG. 7.10 : Cycle de Stirling décrit dans le diagramme de Watt (en trait continu le cycle idéalisé, en pointillé le cycle réel).

L'air subit un cycle qui peut se décomposer en 4 phases :

1. PR en bas. L'air est chauffé par la source chaude, ce qui provoque son expansion, et ce qui pousse le piston moteur vers le bas. Ainsi, le compartiment froid voit arriver de l'air chaud. Cette dilatation de l'air se fait quasiment à température constante.
2. PM en bas. Le mouvement de la roue entraîne le piston de refoulement vers le haut. Ici le volume ne varie pas, mais l'air chaud étant déplacé vers le bas, il y a refroidissement.
3. PR en haut. Le piston moteur remonte, aidé par la baisse de pression. L'air subit une compression quasi isotherme.
4. PM en haut. Le piston de refoulement descend ce qui amène de l'air froid dans le compartiment chauffé par la source chaude. La pression augmente de façon isochore.

Ce cycle est dit *régénératif* car un régénérateur permet de stocker de la chaleur lors du passage du gaz chaud dans le compartiment froid (phase 2), puis de la restituer au gaz froid lors de la phase 4. C'est cette invention que l'on doit à Robert Stirling et qui rend son moteur efficace.

Calcul du rendement

Calculons le rendement du moteur en se basant sur le cycle idéalisé décrit ci-dessus et en assimilant l'air à un gaz parfait d'exposant adiabatique $\gamma = 1,4$. On considèrera que le cycle est décrit de façon quasi statique.

Dans un premier temps, oublions le rôle joué par le régénérateur. Par définition, le rendement s'écrit

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{\text{reçu}}} = \frac{-W}{Q_1 + Q_4}$$

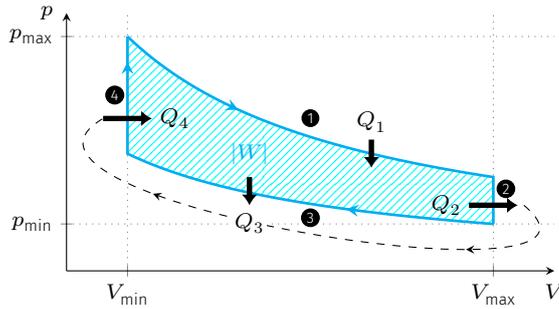


FIG. 7.11 : Cycle de Stirling idéal avec les différents transferts thermiques calculés.

Le travail mécanique reçu par le fluide vaut

$$W = - \oint p dV = - \int_{(1)} p dV - \int_{(3)} p dV = - nRT_c \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} \frac{dV}{V} - nRT_f \int_{V_{\max}}^{V_{\min}} \frac{dV}{V}$$

Après intégration, on obtient

$$|W| = nR(T_c - T_f) \ln \left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right)$$

Utilisons maintenant le premier principe pour déterminer les transferts thermiques Q_1 et Q_4 .

$$Q_1 = \Delta U_1 - W_1 \quad \text{et} \quad Q_4 = \Delta U_4 - W_4$$

ΔU_1 est nul car la température reste constante. W_4 est également nul car le volume est constant. Finalement,

$$Q_1 + Q_4 = -W_1 + \Delta U_4 = nRT_c \ln \left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right) + \frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T$$

Finalement, on obtient

$$\eta = \frac{\Delta T \ln(V_{\max}/V_{\min})}{T_c \ln \left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right) + \frac{\Delta T}{\gamma - 1}}$$

Exemple

Un prototype de machine de Stirling pour véhicule hybride présente les caractéristiques suivantes :

- ▶ $T_c = 937 \text{ K}$;
- ▶ $T_f = 337 \text{ K}$;
- ▶ $V_{\max} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$;
- ▶ $V_{\min} = 1,75 \times 10^{-3} \text{ m}^3$;
- ▶ $\gamma = 1,4$ (le fluide est constitué de diazote).

On en déduit

$$\eta = \frac{600 \times \ln(2,2/1,75)}{937 \times \ln \left(\frac{2,2}{1,75} \right) + \frac{600}{0,4}} = 8\%$$

En réalité, le rendement théorique est meilleur car on a oublié de tenir compte du rôle du régénérateur. En effet, si l'on considère ce

régénérateur parfait, toute la chaleur perdue dans la phase (2) est récupérée durant la phase (4) de sorte que la chaleur Q_4 ne nous coûte rien en réalité. Dans ce contexte, le rendement vaut

$$\eta_R = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

Autrement dit, le rendement du moteur de Stirling est égal au rendement de Carnot.

Exemple

Si l'on applique cette formule pour le prototype précédemment décrit, on trouve $\eta_R = 64\%$.

En pratique, le rendement réel est plus proche de 40% pour plusieurs raisons.

- ▶ Le cycle réel est assez différent du cycle idéalisé. Les pistons ont un mouvement sinusoïdal plutôt que discontinu, et la compression, comme la détente, ne sont pas tout à fait isothermes.
- ▶ De plus, le régénérateur ne restitue pas complètement la chaleur stockée durant la phase 2.
- ▶ Enfin, la présence de frottements et de gradients thermiques dans l'enceinte produisent des irréversibilités qui dégradent le rendement.

Version en ligne

femto-physique.fr/thermodynamique/transfert-thermique.php

8.1 Phénomène de diffusion thermique

Généralités

Définition

La conduction (ou diffusion) thermique est un mode de transport thermique sans déplacement macroscopique de matière. Ce transfert s'effectue de proche en proche des parties chaudes vers les parties froides, grâce à l'agitation thermique.

Citons quelques exemples que l'on rencontre au quotidien :

- ▶ le fer à repasser transfère de la chaleur aux tissus repassés par conduction ;
- ▶ la plaque électrique permet de chauffer une casserole d'eau par conduction ;
- ▶ la sensation de froid que l'on ressent au contact d'une règle métallique est produit par conduction thermique.

La conduction thermique nécessitant la présence de matière, il est impossible de transporter de la chaleur *via* ce mode de transfert dans le vide.

Pour caractériser le transport thermique, on définit deux grandeurs : le flux thermique et le courant thermique.

- ▶ **Le flux thermique** ϕ_{th} désigne la puissance thermique qui traverse une surface :

$$\begin{aligned} \phi_{th} &= \frac{\delta Q}{dt} \\ [W] &= [J \cdot s^{-1}] \end{aligned} \quad \heartsuit \quad (8.1)$$

- ▶ **La densité de courant thermique** \vec{j}_{th} mesure la répartition du courant thermique dans un milieu. \vec{j}_{th} est orienté dans le sens du transfert thermique et $|\vec{j}_{th}|$ désigne le flux thermique par unité de surface ($W \cdot m^{-2}$). Plus généralement, le flux thermique traversant une surface (S) s'exprime en fonction de \vec{j}_{th} :

$$\phi_{th} = \iint_{(S)} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} \quad \heartsuit \quad (8.2)$$

- 8.1 Diffusion thermique . . . 75
 - Généralités 75
 - Loi de Fourier 76
 - Équation de la chaleur . . . 76
 - Conditions aux limites . . . 78
 - Résistance thermique . . . 78
- 8.2 La convection 80
 - Loi de Newton 80
 - Analyse dimensionnelle . . . 81
 - Retour sur la résistance thermique 83
- 8.3 Le rayonnement 84
- 8.4 Bilan dans une conduite . . . 84
 - Relation générale 84
 - Cas d'un échangeur 86

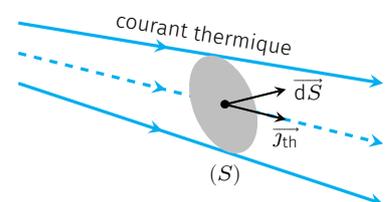


FIG. 8.1 : Le flux thermique est le flux de la densité de courant thermique.

1 : Il y introduit également les fameuses séries qui portent désormais son nom pour résoudre l'équation de la chaleur[8].

Loi de Fourier

En 1822, Jean-Baptiste Joseph Fourier, publie son *Traité analytique de la chaleur* dans lequel il énonce la loi relative à la diffusion thermique¹ :

$$\begin{aligned} \vec{j}_{\text{th}} &= -\lambda \vec{\nabla} T \\ [\text{W}/\text{m}^2] &= [\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}] \times [\text{K}\cdot\text{m}^{-1}] \end{aligned} \quad \heartsuit \quad (8.3)$$

où λ est une constante positive appelée **conductivité thermique**.

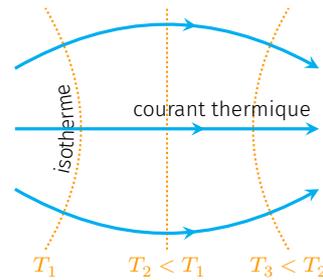


FIG. 8.2 : Le courant thermique est perpendiculaire aux isothermes et dirigé du chaud vers le froid.

Milieu	Conductivité λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
Solide	
Aluminium	204
Cuivre	386
Argent	407
Granite	1
Marbre	2,5
Verre	1,0
Plexiglas	0,19
Polyuréthane ($d = 0,032$)	0,03
Liquide	
Eau	0,6
Huile	0,1
Mercure	8,4
Gaz	
Air	0,026

TAB. 8.1 : Quelques valeurs de conductivité thermique à 20 °C.

Cette loi traduit le fait que le courant thermique est perpendiculaire aux isothermes et dirigé des parties chaudes vers les parties froides. Plus le gradient de température est important, plus le courant thermique l'est aussi.

La conductivité thermique est caractéristique du milieu dans lequel s'effectue le transfert thermique. Plus la conductivité thermique est importante moins le milieu résiste au transfert thermique.

Exercice – Une casserole de diamètre 20 cm contient 10 cm d'eau chauffée par contact à partir du fond de la casserole. Supposons le fond de la casserole à 100°C et la surface libre à 20°C. En ne considérant que la conduction comme mode de transfert thermique, estimer le flux thermique ainsi que le temps nécessaire pour amener toute l'eau à 100°C. On donne $\lambda = 0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $c_p = 4180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Rép. Le flux thermique est de l'ordre de

$$\phi_{\text{th}} \simeq -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta z} S = -0,6 \times \frac{20 - 100}{0,1} \times \pi \times 0,1^2 = 15 \text{ W}$$

Si ce flux est converti en énergie interne, la durée Δt nécessaire pour porter toute l'eau à 100°C est telle que

$$\phi_{\text{th}} \Delta t \simeq mc_p \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta t \sim 7 \cdot 10^4 \text{ s} \simeq 20 \text{ h}$$

Comme on peut le voir, le phénomène de conduction thermique est très lent. En pratique, le phénomène de convection accélère grandement le transfert thermique.

Équation de la chaleur

Cas unidimensionnel – Considérons le cas simple d'un milieu au repos soumis à un gradient thermique dans la direction (Ox). On note

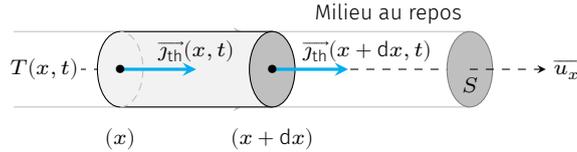


FIG. 8.3 : Bilan d'énergie dans un problème à 1 dimension.

$T(x, t)$ la température à un instant t en un point M d'abscisse x . Cherchons alors à établir l'équation qui donne l'évolution dans l'espace et le temps du champ de température à partir d'un bilan thermique effectué sur une portion de section S située entre les abscisses x et $x + dx$. On adoptera les hypothèses suivantes.

- ▶ Le milieu est au repos; la diffusion thermique est le seul mode transfert thermique considéré.
- ▶ La capacité thermique massique c_p , la masse volumique ρ ainsi que la conductivité thermique λ sont considérés constantes.
- ▶ Le milieu n'est le siège d'aucune réaction chimique ni d'aucun processus produisant ou consommant de la chaleur.
- ▶ Enfin, la pression extérieure est maintenue constante.

Le premier principe de la thermodynamique appliqué à ce système entre les instants t et $t + dt$ donne

$$H(t + dt) - H(t) = \delta Q_p$$

où H est l'enthalpie de la portion étudiée. Le transfert thermique que reçoit le système s'écrit

$$\delta Q_p = \phi_{\text{reçu}} dt = [j_{\text{th}}(x) S - j_{\text{th}}(x + dx) S] dt = -\frac{dj_{\text{th}}}{dx} S dx dt$$

La température variant à priori dans le temps, l'enthalpie du système varie :

$$dH = H(t + dt) - H(t) = \frac{dH}{dt} dt = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p \frac{\partial T}{\partial t} \right] dt$$

Or, par définition, $\partial H / \partial T \Big|_p$ désigne la capacité thermique à pression constant C_p du système :

$$\frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p = C_p = \rho S dx c_p$$

où c_p représente la **capacité thermique massique**. Le premier principe se réécrit donc

$$\left[\rho S dx c_p \frac{\partial T}{\partial t} \right] dt = -\frac{dj_{\text{th}}}{dx} S dx dt$$

Si on ajoute à cela la loi de Fourier $\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \partial T / \partial x \vec{u}_x$, on trouve finalement

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1D) \quad \heartsuit \quad (8.4)$$

Le champ de température vérifie une équation de diffusion unidimensionnelle dite *équation de la chaleur*.

Cas tridimensionnel – Cette équation se généralise en trois dimensions. Si l'on conserve les mêmes hypothèses, on trouve

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (3D) \quad \heartsuit \quad (8.5)$$

Le champ de température vérifie donc une équation aux dérivées partielles d'ordre deux. Son intégration fait alors apparaître des constantes d'intégration que l'on détermine grâce aux conditions initiales et aux limites.

L'équation de la chaleur brise la symétrie $t/ - t$ ce qui traduit l'irréversibilité des phénomènes de transfert thermique.

Conditions aux limites

Résoudre l'équation de la chaleur consiste à déterminer le champ de température dans un espace Ω sachant que l'on connaît les conditions initiales ainsi que les propriétés sur la frontière $\partial\Omega$. Dans la pratique on distingue différents cas.

1. Le système est en contact parfait avec un thermostat de température T_0 : à chaque instant on a la condition aux limites

$$T(M, t) = T_0 \quad \forall M \in \partial\Omega$$

2. Le système est solide et présente une surface de contact avec un autre solide. Si le contact n'est pas parfait, la température n'est pas continue. Cependant le flux thermique est continu.
3. Le système est parfaitement calorifugé c'est-à-dire entouré d'une paroi adiabatique. Dans ce cas,

$$\vec{j}_{th}(M, t) \cdot \vec{n}^{ext} = 0 \quad \forall M \in \partial\Omega$$

4. Le système présente une paroi en contact avec un fluide : la loi de Newton relative à la convection impose alors une condition sur le flux thermique (voir plus loin).

Résistance thermique

La résistance thermique est une notion très utilisée dans le bâtiment car elle indique le pouvoir isolant d'un matériau.

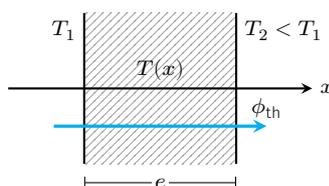


FIG. 8.4 : Flux thermique traversant un mur.

Imaginons un mur homogène d'épaisseur e , de conductivité thermique λ soumis à un gradient thermique. Par ailleurs, admettons que le mur ait des dimensions suffisamment importantes devant son épaisseur pour considérer que le problème ne dépend que de la profondeur x . Le champ de température est alors noté $T(x, t)$. Le but est d'obtenir le flux thermique qui traverse le mur en régime permanent, lorsqu'une paroi est maintenue à la température T_1 et l'autre à la température T_2 .

En régime permanent, $\partial T/\partial t = 0$ de sorte que l'équation de la chaleur se ramène à

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \implies \frac{dT}{dx} = C_1 \implies T(x) = C_1 x + C_2$$

Les conditions aux limites imposent

$$\begin{cases} T(0) = T_1 \\ T(e) = T_2 \end{cases} \implies \begin{cases} C_2 = T_1 \\ C_1 = \frac{T_2 - T_1}{e} \end{cases}$$

Finalement le champ de température varie linéairement avec la profondeur :

$$T(x) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{e} x$$

Le champ de température étant déterminé on peut obtenir la densité de courant thermique ainsi que le flux thermique traversant le mur :

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \frac{dT}{dx} \vec{u}_x = -\frac{\lambda(T_2 - T_1)}{e} \vec{u}_x$$

On constate d'une part que la densité de courant thermique est uniforme : les lignes de courant thermique sont donc parallèles et les isothermes sont des plans parallèles aux parois. D'autre part, la présence du signe - indique que, conformément aux principes de la thermodynamique, le transfert s'effectue du chaud vers le froid. Si l'on considère une surface (S) du mur, le flux thermique qui traverse cette surface vaut

$$\phi_{th} = \iint_{(S)} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} = \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{e} S$$

où S est l'aire de la surface. Le flux thermique est alors proportionnelle à l'écart de température entre les parois. La notion de résistance thermique découle de l'analogie que l'on peut faire avec l'électricité. De la même manière que la résistance électrique d'un conducteur ohmique est le rapport de la différence de potentiel imposée sur le flux électrique (intensité électrique) qui le traverse, la résistance thermique est le rapport de la différence de température sur le flux thermique :

$$T_1 - T_2 = R_{th} \phi_{th} \quad \text{avec} \quad R_{th} = \frac{e}{\lambda S} \quad [K \cdot W^{-1}] \quad \heartsuit \quad (8.6)$$

De part cette analogie avec la loi d'Ohm, il en découle les tradition-

Grandeurs	Électriques	Thermiques
Grandeur transportée	charge q	transfert thermique Q
Flux	intensité I	flux thermique ϕ_{th}
Densité de courant	\vec{j}_e	\vec{j}_{th}
Conductivité	γ_0	λ
Loi de la conduction	$\vec{j}_e = \gamma_0 \vec{E} = -\gamma_0 \vec{\nabla} V$	$\vec{j}_{th} = -\lambda \vec{\nabla} T$
Gradient	$U = V_1 - V_2$	$\Delta T = T_1 - T_2$
Résistance	$R = U/I$	$R_{th} = \Delta T/\Phi_{th}$

nelles lois de composition des résistances :

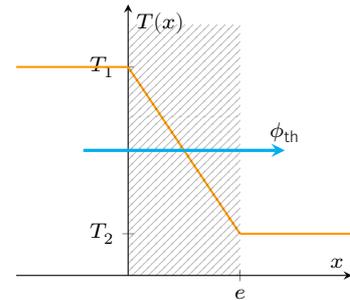


FIG. 8.5 : Profil de température dans un mur.

TAB. 8.2 : Analogies thermo-électriques.

- ▶ quand plusieurs milieux sont traversés par le même flux thermique on peut leur associer une résistance thermique équivalente

$$R_{\text{eq}} = \sum_i R_i \quad (\text{résistances en série})$$

- ▶ quand plusieurs milieux sont soumis à la même différence de température, on peut leur associer une résistance thermique équivalente R_{eq} telle que

$$\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \sum_i \frac{1}{R_i} \quad (\text{résistances en parallèle})$$

Exercice – Considérons un double vitrage constitué par deux lames de verre d'épaisseur e séparées par une lame d'air statique d'épaisseur e . Notons λ la conductivité du verre. Sachant que le verre est quarante fois plus conducteur que l'air, comparer la résistance thermique d'un double vitrage avec celle d'un simple vitrage.

Rép. La résistance thermique d'un simple vitrage s'écrit $R_1 = e/\lambda S$. Dans le cas d'un double vitrage il y a trois résistances en série :

$$R_2 = \frac{e}{\lambda S} + \frac{e}{\lambda/40 S} + \frac{e}{\lambda S} = 42 R_1$$

D'après ce calcul, on diminue d'un facteur 42, les pertes thermiques en remplaçant un simple vitrage par un double vitrage.

8.2 La convection

Loi de Newton

Définition

La convection est un mode de transfert thermique qui implique un déplacement collectif de fluide. La matière fluide chaude, en se déplaçant, cède de l'énergie aux parties plus froides.

On distingue deux types de convection.

La **convection naturelle** est induite lorsque c'est le gradient de température qui provoque le mouvement du fluide. Le chauffage par un convecteur électrique repose sur ce principe : l'air chaud au voisinage du convecteur étant moins dense que l'air environnant, il entame un mouvement ascensionnel du fait de la poussée d'Archimède. Cette ascension aspire de l'air froid qui va pouvoir se réchauffer au contact du convecteur mais permet aussi à l'air chaud d'échanger de l'énergie avec l'air situé en hauteur. De ce fait, l'air en mouvement se refroidit et donc retombe. Cette circulation en rouleau produit une homogénéisation (partielle) de la température beaucoup plus rapide que la conduction.

La **convection forcée** est provoquée par une circulation artificielle (pompe, turbine) d'un fluide. Par exemple, dans un sèche-cheveux, un

courant d'air est soufflé par un ventilateur au travers d'une résistance électrique chauffante : l'air est chauffée par convection forcée.

Par définition, la convection est évidemment absente dans le vide. On pourrait croire qu'elle l'est également dans les solides. En réalité, tout dépend de l'échelle de temps sur laquelle on décrit le phénomène. Par exemple, Le manteau terrestre est vu comme un solide (densité $d = 3,5$) à l'échelle de l'année mais présente les caractéristiques d'un fluide sur des échelles de temps géologiques. On ne pourrait pas comprendre la vitesse à laquelle la Terre se refroidit ni la tectonique des plaques sans le phénomène de convection mantellique.

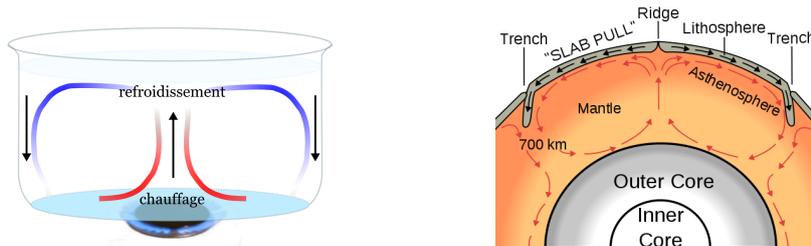


FIG. 8.6 : Exemples illustrant la convection naturelle (© Wikipedia).

Loi de Newton – Le phénomène convectif est difficile à modéliser car ce transport thermique est étroitement lié au type d'écoulement. Le traitement rigoureux nécessite trois bilans (masse, quantité de mouvement et chaleur) et débouche sur des équations aux dérivées partielles couplées en général très complexes. On préfère souvent recourir à des lois phénoménologiques telle que la loi de Newton.

Loi de Newton

Au voisinage d'un solide de température de surface T_s , un fluide en mouvement à la température T_f , reçoit une densité de courant thermique

$$\vec{j}_{th} = h(T_s - T_f) \vec{n} \quad (8.7)$$

où h désigne le **coefficient de transfert thermique** (en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) et \vec{n} la normale dirigée vers l'extérieur de la surface solide. Le coefficient h dépend surtout des propriétés de l'écoulement dans la couche limite située entre le solide et le fluide.

Analyse dimensionnelle

Des lois d'échelle issues de l'analyse dimensionnelle et de résultats d'expérience permettent de calculer le coefficient de transfert en fonction de la géométrie du problème.

Prenons par exemple le cas d'un simple échangeur cylindrique de diamètre intérieur D dans lequel circule un fluide de masse volumique ρ , de viscosité η , de conductivité thermique λ et de capacité thermique massique c_p . Lorsque le fluide s'écoule à une vitesse moyenne \bar{v} , un échange convectif a lieu avec l'intérieur du tuyau. Appelons h le coefficient de transfert associé et cherchons à le relier avec les propriétés du fluide par une analyse dimensionnelle.

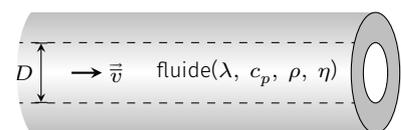


FIG. 8.7 : Convection dans un échangeur cylindrique.

TAB. 8.3 : Grandeurs physiques impliquées dans le problème.

Grandeur	ρ	\bar{v}	D	η	λ	c_p	h
Dimension	ML^{-3}	LT^{-1}	L	$ML^{-1}T^{-1}$	$MLT^{-3}\Theta^{-1}$	$L^2T^{-1}\Theta^{-1}$	$MT^{-3}\Theta^{-1}$

On cherche une relation entre $n = 7$ grandeurs qui mettent en jeu $k = 4$ dimensions indépendantes. En vertu du théorème II, il existe $n - k = 3$ grandeurs adimensionnées liées entre elles.

Théorème II

Le théorème II ou théorème de Vashy-Buckingham est le théorème fondamental de l'analyse dimensionnelle. Supposons que nous cherchions une relation entre n grandeurs physiques $g_{i=1..n}$ que l'on considère pertinentes pour décrire un phénomène. Notons k le nombre de dimensions fondamentales utilisées par ces grandeurs ($k \leq 7$).

Il existe alors $(n - k)$ produits sans dimension notées π_i tels que $f(\pi_1, \dots, \pi_{n-k}) = 0$

On peut effectivement construire trois nombres sans dimension :

- ▶ **Le nombre de Reynolds** $R_e = \frac{\rho \bar{v} D}{\eta}$ qui caractérise l'écoulement et qui joue un rôle important en mécanique des fluides[9].
- ▶ **Le nombre de Prandtl** $P_r = \frac{\eta c_p}{\lambda}$. Plus le nombre de Prandtl est élevé, plus la diffusion de masse domine devant la diffusion de chaleur.
- ▶ **Le nombre de Nusselt** $N_u = \frac{hD}{\lambda}$. Plus le nombre de Nusselt est important plus le transfert par convection domine devant le transfert par conduction.

[9] : ROUSSEL (2011), *Dynamique des fluides visqueux*

D'après le théorème II, on a

$$N_u = f(R_e, P_r) \implies h = \frac{\lambda}{D} f(R_e, P_r) \quad \heartsuit \quad (8.8)$$

La fonction f peut être déterminée de façon empirique ou numérique. Par exemple, pour les fluides usuels et lorsque le régime turbulent est établi, on obtient

$$N_u = 0,023 R_e^{0,8} P_r^{1/3} \quad \text{si } P_r \geq 0,5 \quad (8.9)$$

Exercice – De l'eau à 8°C circule à la vitesse de 1 m.s⁻¹ à l'intérieur d'un tube en acier de diamètres 20/27 mm. L'écoulement est-il turbulent? Calculer le coefficient de transfert convectif interne. Pour l'eau à 8°C, on donne : $\rho = 998 \text{ kg.m}^{-3}$; $\lambda = 0,571 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $c_p = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\eta = 1,39.10^{-3} \text{ Pa.s}$.

Rép. Le nombre de Reynolds vaut $R_e = \frac{\rho \bar{v} D}{\eta} = 14,4.10^3 > 2000$. L'écoulement est donc turbulent. D'après la loi (8.9) on trouve

$$N_u = 0,023 R_e^{0,8} P_r^{1/3} \quad \text{avec} \quad P_r = 10,2 \quad \text{soit} \quad N_u = 106$$

Finalement, le coefficient de transfert interne vaut

$$h = \frac{\lambda}{D} N_u = 3,02 \text{ kW.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

Retour sur la résistance thermique

Lors du calcul de la résistance thermique d'une cloison fait précédemment, on a supposé que le mur était en contact parfait avec les milieux extrêmes. En pratique il arrive plus souvent que le mur soit en contact avec des fluides en mouvement. Dans ce cas, la température des parois (notées T_{p1} et T_{p2}) ne coïncide plus avec la température du fluide. Si l'on note h_1 et h_2 les coefficients de transfert associés aux transferts convectifs en $x = 0$ et en $x = e$, on obtient une nouvelle expression de la résistance thermique à partir de la continuité du flux thermique :

$$\phi_{\text{th}} = h_1 S (T_1 - T_{p1}) = h_2 S (T_{p2} - T_2) = \frac{T_{p1} - T_{p2}}{R} \quad \text{avec} \quad R = \frac{e}{\lambda S}$$

En utilisant $T_1 - T_2 = (T_1 - T_{p1}) + (T_{p1} - T_{p2}) + (T_{p2} - T_2)$, on trouve

$$T_1 - T_2 = R_{\text{th}} \phi_{\text{th}} \quad \text{avec} \quad R_{\text{th}} = \frac{e}{\lambda S} + \frac{1}{h_1 S} + \frac{1}{h_2 S}$$

La résistance thermique augmente quand les transferts convectifs diminuent. C'est pourquoi, une lame d'air statique est plus isolante qu'une lame d'air en mouvement.

Exercice – Reprendre l'exercice sur le double vitrage page 80 en tenant compte de la convection. Pour les calculs on prendra $h_1 = h_2 = 10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, $\lambda = 1 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et $e = 4 \text{ mm}$.

Rép. Calculons la résistance thermique pour 1 m² de vitre. La résistance thermique d'un simple vitrage vaut

$$R_1 = \frac{e}{\lambda S} + \frac{1}{h_1 S} + \frac{1}{h_2 S} = 0,20 \text{ K.W}^{-1}.\text{m}^{-2}$$

Alors que pour le double vitrage elle vaut

$$R_2 = 42 \frac{e}{\lambda S} + \frac{1}{h_1 S} + \frac{1}{h_2 S} = 0,37 \text{ K.W}^{-1}.\text{m}^{-2} \simeq 2R_1$$

Comme on le voit, la présence de la convection change significativement les choses puisque les pertes thermiques ne sont réduits que d'un facteur 2 au lieu de 42 obtenu sans tenir compte de la convection.

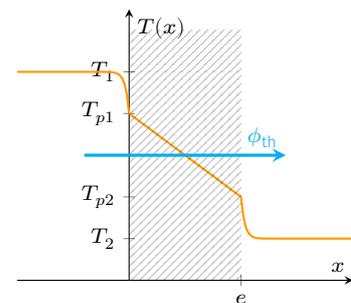


FIG. 8.8 : Influence de la convection sur le profil de température.

8.3 Le rayonnement

Définition

Le rayonnement décrit le transport d'énergie *via* la propagation d'onde électromagnétique. Ce transfert d'énergie est toujours présent, même dans le vide.

L'expérience montre que tout corps porté à une température T émet un rayonnement électromagnétique dit *rayonnement thermique* dont l'intensité augmente avec la température.

Loi de Stefan-Boltzmann (1879) – Les corps qui rayonnent le plus sont ceux qui absorbent le plus. Pour un corps parfaitement absorbant (dit corps noir) de température T , la **puissance rayonnée** par unité de surface du corps s'écrit

$$\left. \frac{d\phi}{dS} \right|_r = \sigma T^4 \quad \text{avec} \quad \sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

où T est exprimée en kelvin et σ la constante de Stefan-Boltzmann. En réalité, un corps n'est jamais complètement absorbant. On parle de corps gris lorsque l'absorption du corps est indépendante de la longueur d'onde. Dans ce cas, on montre que la puissance rayonnée par unité de surface s'écrit

$$\left. \frac{d\phi}{dS} \right|_r = \epsilon \sigma T^4 \quad \text{avec} \quad 0 < \epsilon < 1$$

ϵ est un coefficient empirique appelé *émissivité*.

Évidemment, en plus de rayonner de l'énergie, un système matériel absorbe également l'énergie rayonné par son environnement. On peut montrer que le flux thermique surfacique net produit par un corps de température T dans un environnement de température T_0 s'écrit

$$\left. \frac{d\phi}{dS} \right|_r = \epsilon \sigma (T^4 - T_0^4) \quad \heartsuit \quad (8.10)$$

8.4 Bilan thermique dans une conduite

Relation générale

Considérons un fluide en écoulement stationnaire dans un système de conduites. Au cours de l'écoulement le fluide échange du travail et de la chaleur avec son environnement. Il s'agit ici d'établir la relation exprimant le bilan thermique.

Pour simplifier le raisonnement, nous faisons les hypothèses suivantes :

- ▶ l'écoulement est permanent;
- ▶ le problème est unidimensionnel; en d'autres termes les grandeurs physiques sont supposées uniformes sur la section de la conduite et variables le long de la conduite.

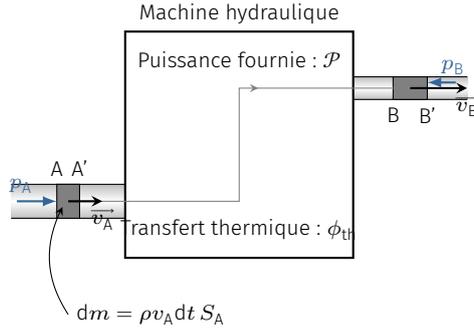


FIG. 8.9 : Bilan dans une conduite.

Désignons par \mathcal{F} la portion de fluide située entre les sections A et B à l'instant t . À l'instant $t + dt$, ce système fermé se retrouve entre les sections A' et B'. Le régime d'écoulement étant stationnaire, la masse qui traverse la section A pendant dt est la même que celle qui traverse la section B :

$$dm = \rho_A v_A dt S_A = \rho_B v_B dt S_B = D_m dt$$

Ce qui définit le débit massique D_m . Appliquons à \mathcal{F} le premier principe de la thermodynamique entre les instants t et $t + dt$:

$$\Delta U + \Delta \mathcal{E}_c + \Delta \mathcal{E}_p = W + Q \quad (8.11)$$

où le travail des forces de pesanteur a été exprimé par une variation d'énergie potentielle de pesanteur². La variation d'énergie interne s'écrit

2 : On a $W(\vec{P}) = -\Delta \mathcal{E}_p$

$$\begin{aligned} U(t + dt) - U(t) &= U^{A'B'}(t + dt) - U^{AB}(t) \\ &= U^{A'B}(t + dt) + U^{B'B}(t + dt) - U^{AA'}(t) - U^{A'B}(t) \end{aligned}$$

L'écoulement est stationnaire de sorte que $U^{A'B}(t + dt) = U^{A'B}(t)$. Ainsi,

$$U(t + dt) - U(t) = U^{B'B} - U^{AA'} = dm(u_B - u_A)$$

où u désigne l'énergie interne massique (J/kg). De la même manière on a

$$\mathcal{E}_c(t + dt) - \mathcal{E}_c(t) = \mathcal{E}_c^{B'B} - \mathcal{E}_c^{AA'} = \frac{1}{2} dm(v_B^2 - v_A^2)$$

et

$$\mathcal{E}_p(t + dt) - \mathcal{E}_p(t) = \mathcal{E}_p^{B'B} - \mathcal{E}_p^{AA'} = dm g(z_B - z_A)$$

Quant au travail reçu, il se décompose en un travail des forces de pression s'exerçant en A et B ainsi que le travail mécanique éventuellement échangé par des machines hydrauliques (turbines, pompes). Si l'on appelle \mathcal{P} la puissance mécanique transférée à \mathcal{F} ($\mathcal{P} > 0$ pour les pompes et $\mathcal{P} < 0$ pour les turbines), on a

$$W = \mathcal{P} dt + p_A S_A \times v_A dt - p_B S_B \times v_B dt$$

Enfin, si l'on note ϕ_{th} le flux thermique reçu par \mathcal{F} , le bilan d'énergie

(8.11) se réécrit

$$\begin{aligned} dm(u_B - u_A) + \frac{1}{2}dm(v_B^2 - v_A^2) + dm g(z_B - z_A) \\ = \mathcal{P}dt + p_A S_A \times v_A dt - p_B S_B \times v_B dt + \phi_{th} dt \end{aligned}$$

Par ailleurs, le produit vS s'identifie avec le débit volumique soit D_m/ρ . Si l'on divise par dt , on trouve

$$D_m \left[\left(u_B + \frac{p_B}{\rho_B} - u_A - \frac{p_A}{\rho_A} \right) + \frac{1}{2}(v_B^2 - v_A^2) + g(z_B - z_A) \right] = \mathcal{P} + \phi_{th}$$

L'enthalpie H est le potentiel thermodynamique défini par $H = U + pV$ avec U l'énergie interne du système. En rapportant à l'unité de masse on obtient l'enthalpie massique

$$h = \frac{H}{m} = \frac{U}{m} + p \frac{V}{m} = u + \frac{p}{\rho}$$

On voit apparaître dans le terme de gauche, le terme $u + p/\rho$ qui n'est rien d'autre que l'enthalpie massique, que nous noterons h . Pour conclure le bilan prend la forme suivante :

$$D_m \Delta \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) = \mathcal{P} + \phi_{th} \quad \heartsuit \quad (8.12)$$

Cette relation est souvent appelée, **premier principe industriel**.

Exercice – Que devient la relation précédente dans le cas d'un écoulement permanent incompressible et isotherme d'un fluide parfait (sans viscosité ni conductivité thermique)?

Rép. Le fluide étant parfait son écoulement ne dissipe pas d'énergie : il n'y a donc pas de transfert thermique. Par ailleurs, l'énergie interne massique -en tant que fonction de la température et de la masse volumique- est constante pour une évolution isotherme incompressible. Ainsi $\Delta h = \Delta(p/\rho) = \Delta p/\rho$. En multipliant l'équation bilan (8.12) par $\rho/D_m = 1/D_v$, on obtient

$$\left(p_B + \frac{1}{2}\rho v_B^2 + \rho g z_B \right) = \left(p_A + \frac{1}{2}\rho v_A^2 + \rho g z_A \right) + \frac{\mathcal{P}}{D_v}$$

On retrouve l'équation de Bernoulli qui traduit en fait la conservation de l'énergie mécanique.

Application : transfert thermique d'un échangeur

Définition

Un échangeur est un système qui permet d'effectuer un transfert thermique d'un fluide chaud vers un fluide froid sans qu'il y ait contact direct entre ces deux fluides.

Exemples : radiateur d'automobile, condenseur d'une colonne à distiller, etc.

Cela consiste en général à faire passer un fluide chaud dans un cylindre creux et un autre (dans le même sens ou à contre sens) autour. Supposons que le fluide chaud rentre à la température T_{c1} dans l'échangeur et ressorte à la température T_{c2} et qu'il circule avec un débit massique D_c . Quant au fluide réfrigérant, supposons qu'il rentre à la température T_{f1} et qu'il sorte avec un débit massique D_f , à la température T_{f2} . Cherchons à exprimer le transfert thermique Φ que

reçoit le réfrigérant entre l'entrée et la sortie de l'échangeur lorsque le régime permanent est établi. Pour cela il suffit d'appliquer le bi-

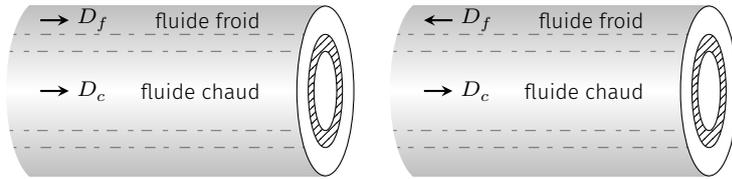


FIG. 8.10 : À gauche : échangeur co-courant. À droite : échangeur contre-courant.

lan thermodynamique (8.12) sur le fluide froid entre l'entrée et la sortie. En général, la section est constante et l'écoulement suffisamment lent pour que l'on puisse considérer l'écoulement incompressible de sorte que $v = C^{te}$. En effet, la conservation du débit massique implique

$$\rho v S = C^{te} \implies v = C^{te}$$

Par ailleurs, on suppose que le tuyau est horizontal (ou, ce qui revient au même, que les effets de la pesanteur sont négligeables) d'où $gz = C^{te}$. Ainsi,

$$\Delta \left(\frac{v^2}{2} + gz \right) = 0$$

De plus on suppose que le transfert thermique axial est complètement négligeable devant le transfert radial³ Φ que l'on cherche à déterminer. Le fluide n'échangeant pas de travail avec une quelconque machine pendant son parcours dans l'échangeur on a $\mathcal{P} = 0$. Compte tenu de toutes ces hypothèses, le bilan thermodynamique donne $D_f \Delta h_f = \Phi$. Le fluide sort de l'échangeur avec une température différente de celle qu'il a en entrée, mais également avec une pression différente. Ainsi rigoureusement on a

$$\Delta h = \int_{T_1, p_1}^{T_2, p_2} \frac{\partial h}{\partial T} dT + \frac{\partial h}{\partial p} dp$$

Cependant, la dépendance en pression est le plus souvent négligeable devant la dépendance en température. De plus, par définition, $\partial h / \partial T$ représente la capacité thermique massique $c_{p f}$. Finalement, $D_f \Delta h = \Phi$ donne

$$\begin{aligned} D_f c_{p f} (T_{f2} - T_{f1}) &= \Phi \\ (\text{kg/s}) \cdot (\text{J/kg/K}) \cdot \text{K} &= \text{W} \end{aligned} \quad \heartsuit \quad (8.13)$$

Cette relation permet donc d'obtenir le transfert thermique en fonction de quantités facilement mesurables.

3 : Notez que cet argument est en contradiction avec l'hypothèse selon laquelle les grandeurs sont uniformes sur une section de la conduite. En effet, un transfert thermique radial implique un gradient thermique radial. La relation (8.12) reste malgré tout valable à condition de remplacer les grandeurs par des grandeurs moyennées sur la section dite *grandeurs de mélange*.

Version en ligne

femto-physique.fr/thermodynamique/consequences-
mathematiques.php

9.1 Formulation différentielle des principes

Fonctions thermodynamiques

À chaque fonction d'état utilisée en thermodynamique est associé un jeu de « variables naturelles » indépendantes. Lorsque la fonction thermodynamique est exprimée uniquement en fonction de ces variables, on peut en tirer toutes les propriétés macroscopiques du système étudié.

Illustrons notre propos avec les trois fonctions déjà rencontrées jusqu'ici, à savoir S , U et H . D'après les principes de la thermodynamique appliqués à une transformation infinitésimale réversible, on peut écrire

$$dU = \delta Q^{\text{rev}} - p dV + Y dX \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}$$

d'où l'identité thermodynamique

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{Y}{T} dX$$

avec X une variable extensive autre que le volume dont la variation intervient dans le travail échangé¹. La formulation précédente signifie que les variables naturelles pour l'entropie sont U , V et X :

$$S(U, V, X) \quad \text{implique} \quad dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, X} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, X} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial X} \right|_{U, V} dX$$

Par identification, on en tire

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, X} \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, X} \quad \text{et} \quad \frac{Y}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial X} \right|_{U, V} \quad \heartsuit \quad (9.1)$$

Ces équations sont les *équations d'état* du système. Comme on le voit, toutes les propriétés d'intérêt découlent de la fonction $S(U, V, X)$.

Exemple

Soit un système dont l'entropie s'écrit

$$S(U, V) = \frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{U}{U_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S(U_0, V_0)$$

9.1 Formulation différentielle des principes	89
Fonctions thermodynamiques	89
Transformation de Legendre	90
Relations de Maxwell	91
9.2 Coefficients calorimétriques	92
Définition	92
Relations entre les coefficients	93
Relation de Mayer	93
9.3 Exemples d'application	94
Détente d'un gaz réel	94
Rayonnement thermique	96
Attraction d'un diélectrique	97

1 : Il peut en exister plusieurs, auquel cas le travail s'écrit $\delta W^{\text{rev}} = -pdV + \sum_{i=1}^n Y_i dX_i$. Nous choisissons d'en envisager une seule pour ne pas alourdir les notations.

avec n la quantité de matière, ici fixée. De cette fonction on peut en tirer les variables conjuguées à l'énergie interne et le volume :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{3}{2} \frac{nR}{U} \quad \text{et} \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{nR}{V}$$

On en déduit $U = \frac{3}{2}nRT$ et $pV = nRT$: on reconnaît les équations caractéristiques d'un gaz parfait monoatomique.

Dans l'exemple précédent, on a traité l'énergie interne comme une variable d'état et l'entropie comme une fonction d'état. L'inverse est tout aussi possible :

$$U(S, V, X) \quad \text{implique} \quad dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, X} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, X} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial X} \right|_{S, V} dX$$

à identifier avec $dU = T dS - p dV + Y dX$. Il en découle

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, X} \quad p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, X} \quad \text{et} \quad Y = \left. \frac{\partial U}{\partial X} \right|_{S, V} \quad \heartsuit \quad (9.2)$$

Évidemment, le contenu physique de ces équations est le même que celui des équations (9.1). C'est uniquement le choix des variables intéressantes qui impose la fonction à utiliser.

Demandons-nous maintenant quelles sont les variables naturelles associées à la fonction enthalpie $H = U + pV$. Pour cela, il suffit de différentier et d'utiliser l'identité $dU = T dS - p dV + Y dX$:

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dP + Y dX$$

Ainsi les variables naturelles sont S , p et X . La connaissance de la fonction $H(S, p, X)$ permet d'en tirer les propriétés suivantes :

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p, X} \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S, X} \quad \text{et} \quad Y = \left. \frac{\partial H}{\partial X} \right|_{S, p} \quad \heartsuit \quad (9.3)$$

Transformation de Legendre

Comme on vient de le voir, la transformation

$$U \quad \longrightarrow \quad U + pV$$

permet de passer du jeu de variables (S, V, X) à un nouveau jeu (S, p, X) . Cette procédure qui consiste à retrancher le produit de deux grandeurs conjuguées (ici p et V) est appelée *transformation de Legendre* et permet de permuter les variables d'intérêt². Par exemple, si l'on préfère utiliser la température T plutôt que l'entropie S (sa variable conjuguée) comme paramètre de contrôle, on définira la fonction d'état

$$F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS \quad \heartsuit \quad (9.4)$$

F est l'**énergie libre**³ et s'exprime en joule. Sa détermination en fonc-

2 : De manière générale, la transformation de Legendre est l'opération suivante :

$$f(x, y, z) \rightarrow f(x, y, z) - x \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y, z}$$

où la variable $X = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y, z}$ est conjuguée à la variable x . Cette opération permet de permuter les variables x et X

3 : F pour *free energy*.

tion de T , V et X , permet d'obtenir toutes les propriétés macroscopiques du système. En effet :

$$dF = dU - T dS - S dT = -S dT - p dV + Y dX$$

et par conséquent,

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,X} \quad p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,X} \quad Y = \left. \frac{\partial F}{\partial X} \right|_{T,V} \quad \text{et} \quad U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,X}$$

Souvent, on contrôle l'état du système par sa température T et sa pression p . Dans ce cas, la fonction à privilégier est

$$G \stackrel{\text{def}}{=} U + pV - TS = H - TS \quad \heartsuit \quad (9.5)$$

La fonction $G(T, p, X)$ est appelée **enthalpie libre**⁴, et joue un rôle fondamental en chimie. Sa différentielle s'écrit

4 : On dit aussi fonction de Gibbs, d'où son symbole G .

$$dG = V dp - S dT + Y dX$$

d'où les relations

$$V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,X} \quad S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,X} \quad \text{et} \quad Y = \left. \frac{\partial G}{\partial X} \right|_{T,p}$$

Relations de Maxwell

Les fonctions thermodynamiques (S , U , H , F et G) sont des **fonctions d'état**, de sorte que leurs différentielles sont des **différentielles totales exactes**. Rappelons qu'en vertu du théorème de Schwarz, on a

$$a(x, y) dx + b(x, y) dy = df(x, y) \iff \left. \frac{\partial a}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial b}{\partial x} \right|_y$$

L'égalité des « dérivées croisées » appliquée aux fonctions thermodynamiques apporte des informations supplémentaires et constitue les relations de Maxwell.

Exemple

Un fluide obéit aux deux lois de Joule quand son énergie interne et son enthalpie ne dépendent que de la température (la quantité de matière n étant fixée). Montrons que ce fluide, s'il est décrit par les variables (p , V , T) se comporte comme un gaz parfait.

Commençons par exprimer la différentielle dS en optant pour le jeu de variables (U , V) :

$$dU = T dS - p dV \quad \rightarrow \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

Le théorème de Schwarz implique

$$\left. \frac{\partial(1/T)}{\partial V} \right|_U = \left. \frac{\partial(p/T)}{\partial U} \right|_V$$

L'énergie ne dépendant que de T , fixer U revient à fixer T , et par consé-

quent

$$\left. \frac{\partial(1/T)}{\partial V} \right|_U = 0 \quad \text{ce qui donne} \quad \frac{p}{T} = \varphi_1(V) \quad (9.6)$$

Utilisons maintenant les variables (H, p) :

$$dH = T dS + V dp \quad \rightarrow \quad dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp$$

On en déduit une autre relation de Maxwell :

$$\left. \frac{\partial(1/T)}{\partial p} \right|_H = - \left. \frac{\partial(V/T)}{\partial H} \right|_p$$

Compte tenu de la deuxième loi de Joule, on a

$$\left. \frac{\partial(1/T)}{\partial p} \right|_H = 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{V}{T} = \varphi_2(p) \quad (9.7)$$

En prenant le rapport des relations (9.6) et (9.7), on obtient

$$V\varphi_1(V) = p\varphi_2(p) \quad \forall (V, p)$$

relation qui n'est vérifiée que si les deux membres sont constants. On en tire donc l'équation d'état

$$\frac{p}{T} = \frac{\text{Cte}}{V}$$

Et puisque pour tout fluide, on a $\lim_{p \rightarrow 0} pV = nRT$, cela signifie que $\text{Cte} = nR$ et $pV = nRT$. Il s'agit donc d'un gaz parfait!

9.2 Coefficients calorimétriques

Définition

Considérons un système homogène de composition invariable dont l'état macroscopique est bien décrit par les variables p , V et T , lesquelles sont liées par une équation d'état $f(p, V, T) = 0$.

Exprimons le transfert thermique reçu δQ^{rev} lors d'une transformation infinitésimale réversible en fonction des variations dT et dV . En vertu du premier principe, on a

$$\delta Q^{\text{rev}} = dU + p dV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV$$

On reconnaît la capacité thermique isochore C_v dans le premier terme différentielle du second membre. Le deuxième terme est noté ℓdV . Ainsi on écrira

$$\delta Q^{\text{rev}} = C_v dT + \ell dV \quad \heartsuit \quad (9.8)$$

En optant pour les variables indépendantes (T, p) , on obtiendrait⁵ :

$$\delta Q^{\text{rev}} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT + \left(\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T - V \right) dp$$

$$\delta Q^{\text{rev}} = C_p dT + k dp \quad \heartsuit \quad (9.9)$$

Attention, ces formes différentielles **ne sont pas** des différentielles totales exactes, car il ne s'agit pas de la différentielle d'une fonction mais de l'expression d'un transfert d'énergie infinitésimal.

5 : Pour cela il faut utiliser l'enthalpie : $dH = \delta Q^{\text{rev}} + V dp$ d'où

Les quatre coefficients C_p , C_v , ℓ et k sont les *coefficients calorimétriques* du système, et dépendent a priori de la pression et de la température.

Notez que ℓ , contrairement aux autres coefficients, est une grandeur intensive.

Relations entre les coefficients

Partons de $\delta Q^{\text{rev}} = C_v dT + \ell dV$, et décidons d'utiliser les variables (T, p) . On doit donc exprimer dV en fonction de dp et dT à l'aide d'une différentiation : $dV = (\partial V/\partial T|_p)dT + (\partial V/\partial p|_T)dp$. Réécrivons le transfert thermique :

$$\delta Q^{\text{rev}} = \left(C_v + \ell \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right) dT + \ell \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T dp$$

Par identification avec (9.9), on en tire

$$C_p - C_v = \ell \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \quad \text{et} \quad k = \ell \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

Ainsi, les quatre coefficients calorimétriques ne sont pas indépendants. On peut les calculer à partir de deux d'entre eux et de l'équation d'état de la substance étudiée. En général, on opte pour les capacités thermiques⁶ isobares et isochores C_v et C_p , les autres coefficients s'en déduisant.

6 : Voir Chapitre 4

Relation de Mayer

Les principes de la Thermodynamique imposent une relation supplémentaire entre les coefficients thermiques C_p et C_v . Pour cela, il faut traduire que S et U sont des fonctions d'état. Exprimons dS et dU en fonction des variables T et V en faisant intervenir les coefficients calorimétriques C_v et ℓ :

$$dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV \quad \text{et} \quad dU = C_v dT + (\ell - p) dV$$

Appliquons le théorème de Schwarz :

$$\frac{\partial C_v}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial(\ell - p)}{\partial T} \Big|_V \quad \text{et} \quad \frac{1}{T} \frac{\partial C_v}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial(\ell/T)}{\partial T} \Big|_V$$

En identifiant $\partial C_v/\partial V|_T$, on en tire la relation

$$\frac{\partial \ell}{\partial T} \Big|_V - \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial \ell}{\partial T} \Big|_V - \frac{\ell}{T} \quad \text{soit} \quad \ell = T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$$

Le coefficient calorimétrique ℓ est donc entièrement déterminé par l'équation d'état⁷.

7 : C'est aussi le cas de k . En procédant de la même manière avec les fonctions S et H , on aboutit à $k = -T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$

Précédemment nous avons montré que

$$C_p - C_v = \ell \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Il en découle la relation

$$C_p - C_v = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Le membre de droite ne dépend que de l'équation d'état. En général on l'exprime en fonction du coefficient de dilatation α et de la compressibilité isotherme χ_T . En effet, on a $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \alpha V$ et $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \alpha / \chi_T$ d'où la *relation de Mayer*

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V T}{\chi_T} \quad (9.10)$$

Démonstration

Rappelons que si les variables p , V et T sont reliées par une équation d'état $f(p, V, T) = 0$, alors on a les identités mathématiques suivantes :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = 1 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V = -1$$

Sachant que $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ et $\chi_T \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$, on obtient

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \alpha V \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{\alpha}{\chi_T}$$

Exercice – Vérifier que la relation de Mayer (9.10) aboutit à la formule

$$C_p - C_v = nR$$

dans le cas des gaz parfaits.

Pour résumé, la mesure de la capacité thermique C_p et des coefficients thermoélastiques α et χ_T permet d'obtenir C_v et tous les autres coefficients calorimétriques.

La température et la compressibilité sont deux grandeurs positives pour un système en équilibre thermodynamique. Par conséquent, on a toujours $C_p > C_v$.

9.3 Exemples d'application

Détente de Joule Gay-Lussac d'un gaz réel

Revenons sur la détente de Joule Gay-Lussac où un gaz se détend dans le vide de façon adiabatique. Nous cherchons à prévoir la va-

riation de température qui accompagne cette transformation. Rappelons que cette détente irréversible est isoénergétique : $\Delta U = 0$.

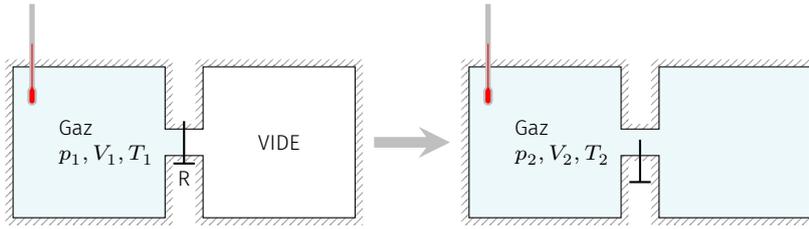


FIG. 9.1 : Détente de Joule Gay-Lussac.

Imaginons un processus réversible infinitesimal qui fait varier les variables d'état du gaz (T, V) de (dT, dV), puis exprimons les deux principes de la thermodynamique :

$$dU = \delta Q^{rev} - p dV = C_v dT + (\ell - p) dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\ell - p}{T} dV$$

Une détente de Joule Gay-Lussac se caractérise donc par

$$\Delta U = 0 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{V_1}^{V_2} (\ell - p) dV \quad (9.11)$$

Rappelons que le calcul de ΔU peut s'effectuer selon n'importe quelle transformation partant de l'état initial et aboutissant à l'état final.

Cette relation permet de calculer la variation de température en fonction de V_1 et V_2 si l'on connaît l'équation d'état du gaz.

Prenons l'exemple d'un gaz bien décrit par le modèle de van der Waals :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

avec (a, b), deux paramètres positifs dépendant de la nature du gaz. En traduisant le fait que dS et dU sont des différentielles totales exactes on a trouvé

$$\left. \frac{\partial C_v}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial(\ell - p)}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad \ell = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

Commençons par calculer ℓ :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{nR}{V - nb} \quad \text{d'où} \quad \ell = p + \frac{n^2 a}{V^2} \quad n \text{ est ici fixé.}$$

Par ailleurs, l'autre relation donne

$$\left. \frac{\partial C_v}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial(n^2 a/V^2)}{\partial T} \right|_V = 0 \quad \rightarrow \quad C_v(T)$$

La capacité thermique d'un gaz de van der Waals ne dépend que de la température. La relation (9.11) devient

$$\Delta U = 0 = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

En pratique, la température varie si peu qu'il est légitime de considé-

rer C_v constant. On en déduit

$$T_2 - T_1 = \frac{n^2 a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

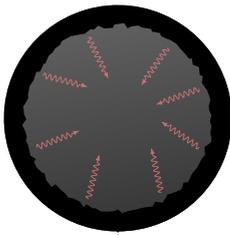
On prévoit ainsi que la détente de Joule Gay-Lussac s'accompagne d'un refroidissement puisque a et C_v sont positifs. Ce refroidissement est observé chez la majorité des gaz dans les conditions normales⁸.

8 : L'hélium est une exception. En fait, une analyse microscopique permet de prévoir que la détente de Joule Gay-Lussac produit un réchauffement si la température initiale est suffisamment élevée, montrant ainsi les limites du modèle de van der Waals[4].

Exercice – Une mole de CO_2 à 20°C et 1 atm voit sa température diminuer de $0,27^\circ\text{C}$ lors d'une détente de Joule Gay-Lussac. Sachant que le volume final est double du volume initial, estimer le paramètre a pour le dioxyde de carbone. On prendra $C_{v,m} = 28,7 \text{ J K}^{-1}$.

Rep. $a = 0,37 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-2}$

Rayonnement thermique



Enceinte à la température T

FIG. 9.2 : Rayonnement thermique à l'intérieur d'une enceinte thermalisée.

Une enceinte matérielle maintenue à la température T présente une cavité de volume V . La matière, du fait de l'agitation thermique, émet un rayonnement qui, à l'intérieur de la cavité, ne cesse d'interagir avec la surface interne de sorte qu'au bout d'un certain temps, le rayonnement est en équilibre avec la matière. Du point de vue thermodynamique on peut traiter le rayonnement comme un fluide de volume V , de température T et dont l'énergie interne U est de nature électromagnétique. Un rayonnement électromagnétique transporte également une quantité de mouvement de sorte que ce rayonnement exerce une pression de radiation p sur les parois. On montre en Électromagnétisme que cette pression p est liée simplement à la densité volumique d'énergie⁹ u_{em} , via la relation

$$p = \frac{1}{3} u_{em}(T)$$

9 : La densité d'énergie électromagnétique est liée au champ électromagnétique par $u_{em} = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0}$. Notez que cette quantité est bien homogène à une pression puisque $1 \text{ J m}^{-3} = 1 \text{ Pa}$.

On admettra que u_{em} ne dépend que de T .

Munis de ces résultats, voyons comment les principes de la thermodynamique permettent de trouver les relations $p(T)$, $U(T, V)$ et $S(T, V)$. Écrivons l'identité thermodynamique

$$dU = T dS - p dV \quad \text{avec} \quad p = \frac{1}{3} u_{em}(T)$$

De plus, l'énergie interne s'écrit $U(T, V) = V u_{em}(T)$. Différencions cette dernière relation :

$$dU = u_{em}(T) dV + V du_{em}(T) = u_{em}(T) dV + V u'_{em}(T) dT$$

où $u'_{em}(T)$ est la dérivée de $u_{em}(T)$ par rapport à T . En substituant dans l'identité thermodynamique, on arrive à

$$dS(T, V) = \frac{4}{3} \frac{u_{em}(T)}{T} dV + \frac{V u'_{em}(T)}{T} dT$$

Ici, le lecteur peut vérifier que le théorème Schwarz est *de facto* respecté. Si l'on avait supposé $u_{em}(V, T)$, la règle de Schwarz nous aurait donné $u_{em}(V, T) = \varphi_1(V) + \varphi_2(T)$. Mais comme $u_{em} = 0$ à $T = 0$ alors nécessairement u_{em} ne peut pas dépendre de V .

En vertu du théorème de Schwarz, on doit avoir

$$\left. \frac{\partial \frac{4u_{em}}{3T}}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial \frac{Vu'_{em}}{T}}{\partial V} \right|_T$$

ce qui donne $\frac{4}{3} \frac{u'_{em}T - u_{em}}{T^2} = \frac{u'_{em}}{T}$ soit $\frac{u'_{em}}{u_{em}} = \frac{4}{T}$. Après intégration, on aboutit à

$$u_{em} = aT^4 \tag{9.12}$$

avec a une constante que la thermodynamique ne permet pas de calculer¹⁰. Finalement, un rayonnement thermique présente les propriétés suivantes.

- ▶ Son équation d'état s'écrit $p = \frac{1}{3}aT^4$. Notez que contrairement à un gaz moléculaire, la pression du rayonnement thermique est indépendante du volume.
- ▶ Son énergie interne vaut $U = Vu_{em} = aVT^4$.
- ▶ Enfin, son entropie se déduit de

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{4a}{3}(T^3 dV + 3VT^2 dT)$$

On remarque de $dS = \frac{4a}{3}d(VT^3)$ d'où

$$S(T, V) = \frac{4a}{3}VT^3 + C^{te}$$

10 : Un calcul de physique statistique donne

$$a = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{h^3 c^3} \approx 7,6 \times 10^{-16} \text{ J K}^{-4} \text{ m}^{-3}$$

Attraction d'un diélectrique

Considérons une lame diélectrique de permittivité ϵ_r , d'épaisseur e insérée entre les armatures d'un condensateur plan de même épaisseur. On note x la longueur de diélectrique situé entre les armatures. Soumis à une tension électrique U_e , le condensateur produit un champ électrique qui polarise le diélectrique. Chaque portion du diélectrique gagnera en stabilité en se dirigeant là où le champ est le plus fort. Autrement dit, la lame subit une force électrostatique \vec{f} que l'on cherche à déterminer.

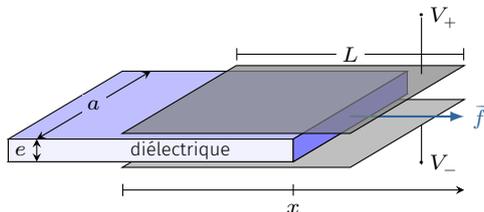


FIG. 9.3 : Attraction d'une lame diélectrique partiellement insérée entre les armatures d'un condensateur plan.

Prenons comme système l'ensemble {diélectrique+armatures} et décrivons celui-ci à l'aide des variables x , U_e et la température T . Pour maintenir le diélectrique en équilibre, un opérateur extérieur doit exercer une force extérieure $f^{ext} = f$ mais de sens opposé. Lors d'un déplacement infinitésimal réversible, le système reçoit un travail mécanique

$$\delta W_{méca} = -f^{ext} dx = -f dx$$

Ce déplacement s'accompagne d'une variation de la capacité du condensateur de sorte que la charge des armatures varie également. Appelons q la charge de l'armature positive portée au potentiel V_+ et $-q$ celle de l'armature opposée portée au potentiel V_- . Lors d'une variation dq de la charge de l'armature positive, le condensateur reçoit l'énergie électrique¹¹

$$\delta W_{\text{elec}} = dq V_+ - dq V_- = dq U_e$$

Ainsi la formulation différentielle des deux premiers principes s'écrit

$$dU = \delta Q^{\text{rev}} - f dx + U_e dq \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q^{\text{rev}}}{T}$$

L'expression $dU = TdS - f dx + U_e dq$ montre que les variables naturelles de l'énergie interne sont (S, x, q) . On préfère généralement la température T à l'entropie S , ce qui nous pousse à définir l'énergie libre $F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$ dont la différentielle se met sous la forme :

$$dF(T, x, q) = -SdT - f dx + U_e dq$$

où la force f dépend *a priori* de T, x et q . Appliquons le théorème de Schwarz :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial q} \right|_{x,T} = - \left. \frac{\partial U_e}{\partial x} \right|_{q,T}$$

[10] : ROUSSEL (2016), *Conducteurs électriques*

Par ailleurs, on sait[10] que l'équation d'état d'un condensateur se met sous la forme $q = C(x, T)U_e$, avec $C(x, T)$ la *capacité* du condensateur fonction de la géométrie (donc de x) et de la permittivité relative ϵ_r du matériau (donc de T). La relation devient

$$\left. \frac{\partial f}{\partial q} \right|_{x,T} = \frac{q}{C^2} \left. \frac{\partial C(x, T)}{\partial x} \right|_T$$

Cette relation peut s'intégrer facilement :

$$f(T, x, q) = \frac{1}{2C^2} \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_T q^2 + \varphi(T, x)$$

Enfin, on sait que la force disparaît lorsque le condensateur est déchargé ($q = 0$). Par conséquent,

$$f(T, x, 0) = 0 \quad \text{soit} \quad \varphi(T, x) = 0$$

La force électrique se résume alors à

$$f(T, x, q) = \frac{1}{2C^2} \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_T q^2 \tag{9.13}$$

Allons plus loin en considérant le diélectrique partiellement à l'intérieur de condensateur et en négligeant les effets de bords. Dans ce cas, on peut considérer que le condensateur est l'association de deux condensateurs montés en parallèle :

Rappelons que les capacités s'ajoutent dans ce cas [11].

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r a x}{e} + \frac{\epsilon_0 a (L - x)}{e}$$

On en déduit la force

$$f = \frac{\epsilon_0 a (\epsilon_r - 1)}{2eC^2} q^2 = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 a \chi_e}{e} U_e^2$$

avec χ_e la susceptibilité électrique du matériau.

Notez que le mouvement de la lame dépend des contraintes imposées. Si l'on fixe la tension électrique et la température, la lame est uniformément accélérée, car la force est constante. Si le condensateur est électriquement isolé (q est fixé), la force décroît au cours du mouvement comme $1/C^2$.

Pour en savoir plus

- [1] J. ROUSSEL. *Fondements de la physique statistique*. Mars 2013. URL : https://femto-physique.fr/physique_statistique/ (cf. p. 1, 46).
- [2] Jean LE HIR. « L'énergie interne est-elle une grandeur extensive ? » In : *Bull. Un. Phys* 89.775-2 (juin 1995), p. 61-72 (cf. p. 22).
- [3] JP BARRAT. « Remarques sur les bases de la thermodynamique ». In : *Bull. Un. Phys* 724 (1990), p. 675.
- [4] Jacques-Olivier GOUSSARD et Bernard ROULET. « Free expansion for real gases ». In : *American Journal of Physics* 61.9 (1993), p. 845-848 (cf. p. 96).
- [5] W.F. GIAUQUE et P.F. MEADS. « The Heat Capacities and Entropies of Aluminum and Copper from 15 to 300 ° K. » In : *Journal of the American Chemical Society* 63.7 (1941), p. 1897-1901 (cf. p. 32).
- [6] Frederick REIF. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Waveland Press, 2009 (cf. p. 35).
- [7] Dominique GENTILE. *Les Mécanismes de l'ébullition*. Jan. 1989. URL : <https://www.canal-u.tv/46863> (cf. p. 63).
- [8] Ronald BRACEWELL. « L'analyse de Fourier ». In : *Pour la science* 142 (août 1989), p. 74-80 (cf. p. 76).
- [9] J. ROUSSEL. *Dynamique des fluides visqueux*. Mai 2011. URL : https://femto-physique.fr/mecanique_des_fluides/fluides-visqueux.php (cf. p. 82).
- [10] J. ROUSSEL. *Conducteurs électriques*. Fév. 2016. URL : <https://femto-physique.fr/electromagnetisme/> (cf. p. 98).
- [11] J. ROUSSEL. *Condensateurs et bobines*. Mars 2016. URL : <https://femto-physique.fr/electrocinetique/condensateurs-et-bobines.php> (cf. p. 98).
- [12] Steve DJETEL et al. « A Stirling engine for automotive applications ». In : *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*. IEEE. 2017, p. 1-6.
- [13] Gérard RUMÈBE et Michèle BRÉDIMAS. *Changements d'état*. Jan. 1997. URL : <https://www.canal-u.tv/30541>.
- [14] B. DIU, C. GUTHMANN et D. LEDERER. *Thermodynamique*. Collection Enseignement des sciences. Hermann, 2007.

Grandeurs physiques et symboles mathématiques

Constantes physiques définies par le SI (valeurs exactes)

h	Constante de Planck	$6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}$
c	Vitesse de la lumière dans le vide	$299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$
$\Delta\nu_{\text{Cs}}$	Fréquence hyperfine du ^{133}Cs	$9\,192\,631\,770 \text{ Hz}$
e	Charge élémentaire	$1,602\,176\,634 \times 10^{-9} \text{ C}$
k_{B}	Constante de Boltzmann	$1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
N_{A}	Nombre d'Avogadro	$6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$R = k_{\text{B}}N_{\text{A}}$	Constante des gaz parfaits	$8,314\,462\,618 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
K_{cd}	Efficacité lumineuse	683 lm W^{-1}

Autres constantes physiques

G	Constante gravitationnelle	$6,67430 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide	$8,85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
μ_0	Perméabilité magnétique du vide	$1,256637062 \times 10^{-6} \text{ H m}^{-1}$
m_{e}	Masse de l'électron au repos	$9,10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
m_{p}	Masse du proton au repos	$1,672621923 \times 10^{-27} \text{ kg}$
m_{n}	Masse du neutron au repos	$1,674927498 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Grandeurs physiques

α	Coefficient de dilatation thermique isobare (K^{-1})
χ_T	Coefficient de compressibilité isotherme (Pa^{-1})
ℓ	Chaleur latente massique (J.kg^{-1})
η	Efficacité d'une machine thermique (sans unité)
γ	Facteur calorimétrique ou exposant adiabatique (sans unité)
\mathcal{E}_c	Énergie cinétique (J)
\mathcal{V}	Variance (sans unité)
\vec{f}, \vec{F}	force, résultante des forces (N)
\vec{g}	Champ de pesanteur (N.kg^{-1})
\vec{v}	Vitesse (m.s^{-1})

ρ	Masse volumique (kg.m^{-3})
c_{son}	Célérité des ondes sonores (m.s^{-1})
C_v, C_p	Capacités thermiques isochore et isobare (J.K^{-1})
c_v, c_p	Capacités thermiques massiques ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)
$C_{v,m}, C_{p,m}$	Capacités thermiques molaires ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
d	Densité (sans unité)
D_m	Débit massique (kg.s^{-1})
D_v	Débit volumique ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
H	Enthalpie (J)
h	Enthalpie massique (J.kg^{-1})
H_m	Enthalpie molaire (J.mol^{-1})
I	Intensité électrique (A)
L	Chaleur latente (J)
M	Masse molaire (kg.mol^{-1})
m	Masse (kg)
N	Nombre de particules (sans unité)
n	Quantité de matière (mol.)
n^*	Densité de particules (m^{-3})
p	Pression (Pa)
Q	Transfert thermique (J)
R	Résistance électrique (Ω)
S	Entropie (J.K^{-1})
S	Surface (m^2)
s	Entropie massique ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$)
S_m	Entropie molaire ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
T	Température (K)
t	Temps (s)
U	Énergie interne (J)
u	Énergie interne massique (J.kg^{-1})
U_m	Énergie interne molaire (J.mol^{-1})
V	Volume (m^3)
v	Volume massique ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)

V_m	Volume molaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
W	Travail (J)
x	Fraction molaire (sans unité)

Symboles mathématiques

$\stackrel{\text{def}}{=}$	Relation de définition
\sim	Égal en ordre de grandeur
$A \gg B$	A très grand devant B
$A \ll B$	A très petit devant B
\bar{f}	Moyenne d'ensemble
$\frac{df}{dt}$	Dérivée première par rapport au temps
$\frac{d^n f}{dt^n}$	Dérivée n-ième par rapport au temps
$(\frac{\partial S}{\partial V})_{U,X}$	Dérivée partielle de S par rapport V , les variables U et X étant maintenues constantes
$\int_C \vec{A}(M) \cdot d\vec{\ell}$	Circulation de \vec{A} le long du circuit C
$\iint_S \vec{A}(M) \cdot \vec{n} dS$	Flux d'un champ vectoriel \vec{A}
$\iiint_V f(M) d\tau$	Intégrale de volume



2024