

# Thermodynamique

## Chapitre 1

### Approche microscopique

# Approche microscopique

Jusqu'à présent nous avons abordé la thermodynamique uniquement de manière phénoménologique c'est-à-dire « de loin ». Or nous savons que la matière est constituée d'une quantité inénombrable d'atomes et de molécules. La question se pose donc de savoir s'il est possible de partir de la description microscopique pour retrouver ce que nous avons déjà appris de la thermodynamique. C'est possible et c'est l'objet de la thermodynamique *statistique* qui est une théorie très puissante que nous allons effleurer dans le présent chapitre.

Dans le cadre de ce cours nous allons nous intéresser à la matière la plus simple qui soit : le gaz parfait. Nous commencerons, dans la première partie, par définir des grandeurs macroscopiques usuelles (température, pression, entropie) à partir de considérations microscopiques de manière à retrouver, dans la 2<sup>e</sup> partie, des résultats connus sur les propriétés des gaz parfaits. Nous terminerons par une 3<sup>e</sup> partie dans laquelle nous verrons ce qui se passe quand le modèle microscopique est légèrement modifié.

## I – Définitions microscopiques des grandeurs macroscopiques

### I.1 – Modèle du gaz parfait

#### I.1.i – description

- ◇ Il faut tout d'abord choisir un modèle pour décrire le gaz parfait au niveau atomique.

Un *modèle* est une construction théorique d'un phénomène physique ouvrant la voie à l'utilisation d'une théorie physique.

- ◇ Ainsi la Terre peut être *modélisée* pour la gravitation par un point matériel située en son centre ... au moins en première approximation.
- ◇ Pour le gaz parfait, nous allons prendre un modèle *a priori* qui trouvera sa justification *a posteriori* dans les résultats.

Un gaz parfait monoatomique est modélisé par :

- des molécules ponctuelles ;
- des molécules à symétrie sphérique ;
- des molécules sans aucune d'interaction entre les molécules : ni force à distance, ni force de contact.

- ◇ Le fait que les molécules soient ponctuelles signifie qu'elles sont géométriquement ponctuelles, *ie.* qu'elles ont un volume nul.
- ◇ Remarquons cependant que la 2<sup>e</sup> partie du modèle n'est pas intrinsèquement nécessaire. En effet dès qu'il y a une molécule diatomique, la symétrie sphérique est rompue (pour s'en convaincre, il suffit de s'imaginer deux « boules » collées entre elles).
- ◇ Insistons aussi sur le dernier point : s'il n'y a *aucune* interaction entre les molécules, cela signifie en particulier qu'il n'y a pas de collisions entre elles.

## I.1.ii – hypothèses de nature statistiques

- ◇ Les hypothèses suivantes ne sont pas directement lié au modèle proprement dit du « gaz parfait » mais permettent de faciliter grandement les calculs.
- ◇ Dans le cas où tout se passe bien avec ces simplifications, il sera envisageable de les remettre en cause.

Pour étudier le gaz parfait au niveau microscopique, nous allons considérer :

- qu'il y a un très grand nombre de molécules
- que la densité de molécules  $n^*(M)$  ne dépend pas du point  $M$  considéré
- que la probabilité d'avoir la vitesse  $\vec{v}$  ne dépend pas de l'instant  $t$
- que la probabilité d'avoir la vitesse  $\vec{v}$  ne dépend pas de l'endroit considéré dans le système
- que la probabilité d'avoir la vitesse  $\vec{v}$  ne dépend que de la norme de la vitesse et pas de sa direction

### ★ nombre des molécules

- ◇ Considérer un très grand nombre de molécules permet de faire des *statistiques*, d'où le nom de thermodynamique statistique.
- ◇ À partir de quelques millions de molécules, cela ira et quelques millions, au niveau atomique, c'est très rapidement atteint.
- ◇ Un système *mésoscopique* suffit largement puisque pour un volume d'environ  $1 \mu\text{m}^3$ , comme la taille d'un atome est de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}$ , il y a :
  - de l'ordre de  $10^{12}$  molécules pour une phase condensée (solide ou liquide)
  - de l'ordre de  $10^9$  molécules (1000 fois moins) pour un gaz

### ★ densité uniforme

- ◇ Cette hypothèse n'a que peu d'intérêt car la densité est définie pour un volume infinitésimal et que dans un tel volume la densité est uniforme.
- ◇ Dans ces conditions, « au pire », en nous restreignant à un volume mésoscopique, nous pourrions toujours faire en sorte de vérifier cette hypothèse.

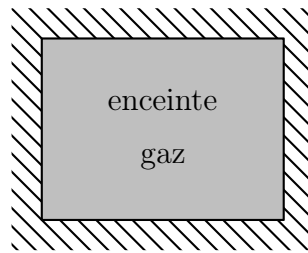
### ★ hypothèses sur la vitesse

- ◇ L'hypothèse sur le fait que la *probabilité* pour une molécule d'avoir telle ou telle vitesse ne dépende pas de  $t$  implique que le système est en régime *stationnaire*.
- ◇ En ajoutant à cela le fait que la *probabilité* pour une molécule d'avoir telle ou telle vitesse ne dépende pas de la position implique que le système globalement *uniforme*.
- ◇ Remarquons que l'hypothèse précédente n'est en rien naturelle car elle signifie qu'une molécule ne ralentit pas ou n'accélère pas près d'une paroi (contrairement à toute personne psychologiquement normalement constituée).
- ◇ « Uniforme » et « stationnaire » impliquent « équilibre ».
- ◇ Enfin, le fait que la *probabilité* pour une molécule d'avoir telle ou telle vitesse ne dépende pas de la direction implique qu'il y a *isotropie* des vitesses.
- ◇ En d'autres termes les différentes molécules n'ont pas plus de raisons d'aller en haut qu'en bas, cela revient notamment à négliger le poids des molécules.

## I.2 – Pression cinétique

### I.2.i – approche microscopique

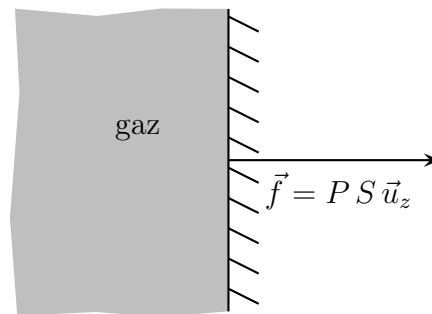
◇ Considérons une enceinte contenant un gaz parfait monoatomique.



◇ Le but va être d'exprimer la pression  $P$  en fonction de grandeurs microscopiques, *ie.* de grandeurs relatives aux molécules.

◇ Remarquons tout d'abord que la force que le gaz exerce sur un morceau  $S$  de surface s'écrit

$$\vec{f} = P S \vec{u}_z$$



◇ Pour trouver  $P$ , il « suffit » donc de trouver la force que le gaz exerce sur la paroi.

◇ D'habitude, pour trouver une force, nous partons du mouvement du point correspondant et nous appliquons la 2<sup>e</sup> loi de NEWTON avec comme inconnue  $\vec{f}$ .

◇ Or ici, connaître le mouvement de la paroi pose quelques difficultés car au niveau macroscopique la paroi est immobile.

◇ Nous allons donc procéder autrement grâce à la 3<sup>e</sup> loi de NEWTON :

→ nous allons tout d'abord chercher le mouvement d'une particule ;

→ nous en déduirons le mouvement, au niveau microscopique, de l'ensemble du gaz, afin d'obtenir  $d\vec{p}_{\text{gaz}}$  ;

→ puis, avec la 2<sup>e</sup> loi de NEWTON nous trouverons  $\frac{d\vec{p}_{\text{gaz}}}{dt} = \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}}$  ;

→ et enfin avec la 3<sup>e</sup> loi de NEWTON, nous en déduirons  $\vec{f}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = -\vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}}$  puis  $P$ .

### I.2.ii – modèle simplificateur

◇ Pour pouvoir faire les calculs plus simplement, nous allons utiliser le modèle suivant :

→ toutes les molécules ont la même vitesse caractéristique notée  $u$  ;

→ les molécules ne se déplacent que dans les 6 sens de l'espace, *ie.* suivant  $\pm\vec{u}_x$ ,  $\pm\vec{u}_y$  ou  $\pm\vec{u}_z$ .

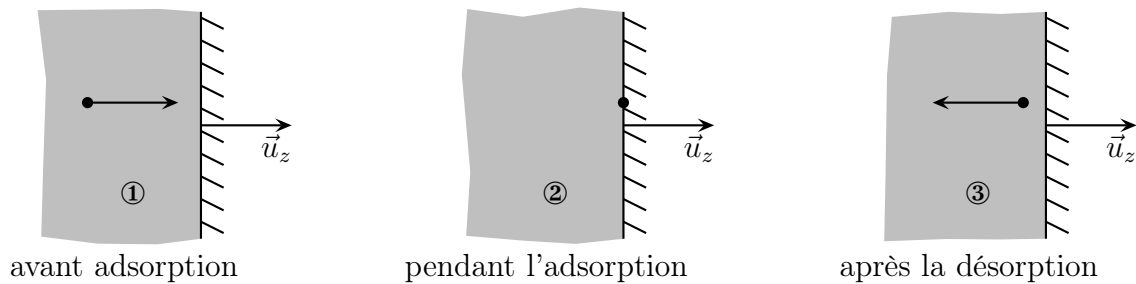
◇ D'après l'hypothèse d'isotropie, comme il y a 6 sens possibles au mouvement des molécules, nous aurons donc  $\frac{1}{6}$  des molécules qui se déplacent suivant  $+\vec{u}_x$ ,  $\frac{1}{6}$  des molécules qui se déplacent suivant  $-\vec{u}_x$ ,  $\frac{1}{6}$  des molécules qui se déplacent suivant  $+\vec{u}_y$ , ...

- ◇ Ce modèle est évidemment simplificateur et ne représente que de loin la réalité.
- ◇ **Nous ne pourrions donc faire confiance qu'à la fonctionnalité du résultat.**

### I.2.iii – un résultat ...

#### ★ variation de la quantité de mouvement d'une molécule

- ◇ Le mouvement d'une molécule qui heurte la paroi se décompose en trois actes :
  - l'approche
  - l'adsorption durant laquelle la molécule reste collée à la paroi
  - l'éloignement après la désorption de la molécule



- ◇ Entre la situation ① et la situation ②, la quantité de mouvement de la molécule a varié de

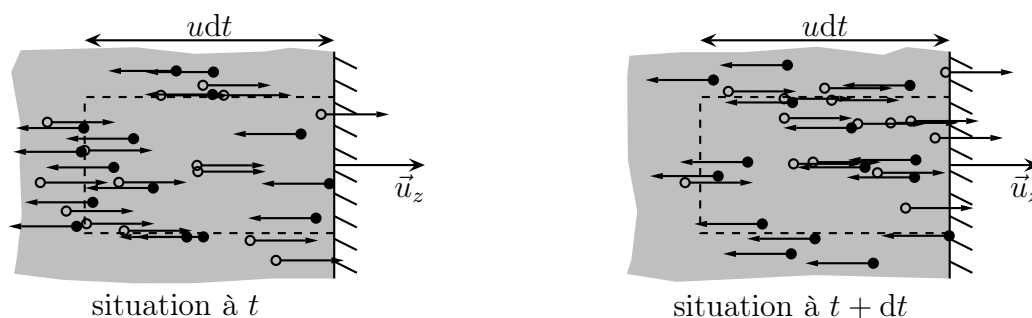
$$\delta \vec{p}_{\text{moléc,ad}} = \vec{0} - m u \vec{u}_z = -m u \vec{u}_z$$

- ◇ Entre la situation ② et la situation ③, la quantité de mouvement de la molécule a varié de

$$\delta \vec{p}_{\text{moléc,désorb}} = m (-u \vec{u}_z) - \vec{0} = -m u \vec{u}_z$$

#### ★ variation de la quantité de mouvement d'une partie du gaz

- ◇ Regardons un morceau de paroi et cherchons la variation de la quantité de mouvement du gaz qui s'y adsorbe ou s'en désorbe pendant  $dt$ .
- ◇ Représentons la situation à  $t$  et à  $t + dt$ .



#### 🕒 Phase d'adsorption

- ◇ Combien de molécules ont percuté la paroi entre  $t$  et  $t + dt$  ?
- ◇ Comme toutes les molécules vont à la même vitesse  $u$ , seules celles contenues dans le cylindre de base  $S$  et de hauteur  $u dt$  auront le temps (pendant  $dt$ ) d'atteindre la paroi.
- ◇ Par définition de la densité moléculaire, il y a  $n^*(t)$  molécules par unité de volume, soit un nombre total de

$$dN_1 = n^*(t) \times S \times u \, dt$$

- ◇ Comme seules  $\frac{1}{6}$  des molécules vont vers la droite (cf. isotropie de l'espace), cela donne finalement, un nombre de molécules adsorbées de

$$dN_{\text{ad}} = \frac{1}{6} n^*(t) u S \, dt$$

- ◇ Chacune de ces molécules voit sa quantité de mouvement varier de  $\delta \vec{p}_{\text{moléc,ad}}$ , soit une variation totale de quantité de mouvement du gaz de

$$d\vec{p}_{\text{gaz,ad}} = dN_{\text{ad}} \times \delta \vec{p}_{\text{moléc,ad}} = -\frac{1}{6} m n^*(t) u^2 S \, dt \, \vec{u}_z$$

### 🕒 Phase de désorption

- ◇ Il s'agit du même raisonnement.
- ◇ Les molécules désorbées entre  $t$  et  $t + dt$  sont celles contenues, à  $t + dt$  dans le cylindre de base  $S$  et de hauteur  $u \, dt$ , car elles n'ont pas eu le temps (pendant  $dt$ ) d'aller plus loin.
- ◇ Il y a un nombre total de  $dN_2 = n^*(t + dt) \times S \times u \, dt$  molécules dans le cylindre.
- ◇ Seules  $\frac{1}{6}$  des molécules vont vers la gauche, ce qui donne un nombre de molécules désorbées de

$$dN_{\text{désorb}} = \frac{1}{6} n^*(t) u S \, dt$$

- ◇ Chacune de ces molécules voit sa quantité de mouvement varier de  $\delta \vec{p}_{\text{moléc,désorb}}$ , soit une variation totale de quantité de mouvement du gaz de

$$d\vec{p}_{\text{gaz,désorb}} = dN_{\text{désorb}} \times \delta \vec{p}_{\text{moléc,désorb}} = -\frac{1}{6} m n^*(t + dt) u^2 S \, dt \, \vec{u}_z$$

### 🕒 Rassemblement

- ◇ La variation totale de quantité de mouvement vaut donc

$$\begin{aligned} d\vec{p}_{\text{gaz}} &= d\vec{p}_{\text{gaz,ad}} + d\vec{p}_{\text{gaz,désorb}} \\ &= -\frac{1}{6} m n^*(t) u^2 S \, dt \, \vec{u}_z - \frac{1}{6} m n^*(t + dt) u^2 S \, dt \, \vec{u}_z \end{aligned}$$

- ◇ De plus l'hypothèse de stationnarité implique  $n^*(t) = n^*(t + dt)$ , ce qui donne

$$\begin{aligned} d\vec{p}_{\text{gaz}} &= -\frac{1}{6} m n^* u^2 S \, dt \, \vec{u}_z - \frac{1}{6} m n^* u^2 S \, dt \, \vec{u}_z \\ &= -\frac{1}{3} m n^* u^2 S \, dt \, \vec{u}_z \end{aligned}$$

★ **expression de la pression**

◇ Nous avons donc

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{p}_{\text{gaz}}}{dt} &= -\frac{1}{3} m n^* u^2 S \vec{u}_z \\ &= \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}}\end{aligned}\quad \text{2e loi de NEWTON}$$

◇ Puis

$$\begin{aligned}\vec{f}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} &= -\vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}} \\ &= \frac{1}{3} m n^* u^2 S \vec{u}_z \\ &= +P S \vec{u}_z\end{aligned}\quad \begin{array}{l} \text{3e loi de NEWTON} \\ \text{définition de la pression} \end{array}$$

◇ Par identification, nous arrivons à

$$P = \frac{1}{3} m n^* u^2$$

◇ En fait, comme le modèle est très simplificateur, le résultat obtenu est « seulement » :

$$P \propto m n^* u^2$$

**I.2.iv – ... miraculeux**

La pression cinétique exercée par un gaz parfait s'écrit

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad \text{où :}$$

- $n^*$  est la densité particulaire des molécules
- $m$  est la masse d'une molécule
- $u$  est la vitesse quadratique moyenne

◇ La vitesse quadratique moyenne est définie par :

$$u^2 = \langle v^2 \rangle$$

**I.3 – Température cinétique****I.3.i – objectif**

- ◇ Le but est de trouver une loi du type  $T = \text{qqch}$  où qqch fait intervenir des grandeurs microscopiques
- ◇ Considérons le mélange de deux gaz différents.



- ◇ Il est possible de prouver qu'à l'équilibre, *ie.* une fois que toutes les grandeurs sont bien uniformes, les énergies cinétiques moyennes des deux types de molécules sont égales

$$\langle e_{c,1} \rangle = \langle e_{c,2} \rangle$$

- ◇ L'énergie cinétique moyenne peut s'écrire en fonction de la vitesse quadratique moyenne :

$$\langle e_{c,1} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{2} m_1 u_1^2$$

- ◇ Cela implique, puisqu'il y a équilibre thermique


$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 \quad \text{et} \quad T_1 = T_2 \quad \rightsquigarrow \quad T \propto m u^2$$

### I.3.ii – définition adoptée

Pour un gaz parfait monoatomique la température cinétique  $T$  est telle que


$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{où}$$

- $\langle e_c \rangle$  est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule
- $k_B$  est la constante de BOLTZMANN

 cette définition n'est valable que pour le gaz parfait **mono**atomique. Nous verrons le cas des molécules diatomiques plus loin.

- ◇ Nous voyons que pour le gaz parfait monoatomique le mouvement microscopique des molécules est directement relié à la température, il s'agit là en fait d'une loi universelle.

L'*agitation thermique* est le mouvement incessant des molécules au niveau microscopique à l'origine du concept de la température.

 le mouvement d'ensemble, *ie.* le mouvement macroscopique des molécules n'est pas considéré comme de l'agitation thermique.

## I.4 – Entropie statistique

### I.4.i – des microétats pour un macroétat

Un *macroétat* d'un système est défini par l'ensemble de ses paramètres macroscopiques  $P, V, T, \dots$

Le nombre de paramètres d'un macroétat est très limité.

Un *microétat* d'un système est défini par l'ensemble des paramètres associés à chaque molécule qui le compose.



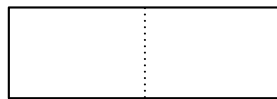
- ◇ Une molécule monoatomique est parfaitement définie par sa position  $\vec{r}_i$  et sa vitesse  $\vec{v}_i$ .
- ◇ Comme vitesse et position sont des vecteurs, chacun nécessite la donnée de 3 nombres.

Pour un système composé de molécules monoatomique il y a  $6N$  paramètres dans un microétat où  $N$  est le nombre de molécules.

- ◇ Avec  $N \simeq 6 \times 10^{23}$ , nous comprenons aisément qu'il s'agit là de nombre inimaginables au sens propre du terme.

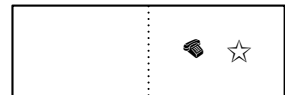
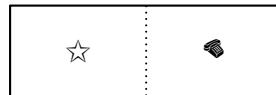
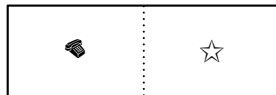
### ★ système à 2 molécules et deux états

- ◇ Considérons une enceinte où la seule possibilité pour les molécules est d'être soit à gauche soit à droite et plaçons deux molécules dans cette enceinte.

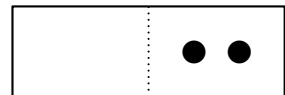
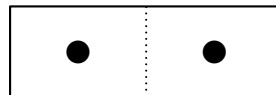
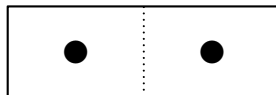
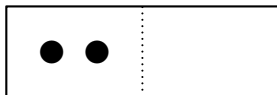


avec  et 

- ◇ Nous avons alors 4 possibilités



- ◇ Les molécules étant en réalité indiscernables, tout se passe en fait comme si nous avions



- ◇ En d'autres termes nous avons ici :

→ 3 macroétats

→ 4 microétats

### ★ système à $N$ molécules et deux états

- ◇ Le lecteur vérifiera aisément qu'il existe  $N + 1$  macroétats et  $2^N$  microétats.
- ◇ Un exemple *in extenso* du cas de 6 molécules est dessiné en annexe.
- ◇ Nous voyons bien que le nombre de microétats augmente considérablement plus vite que le nombre de macroétats.

## I.4.ii – évolution d'un système

- ◇ Les molécules sont tout le temps en mouvement à cause de l'agitation thermique ce qui signifie que les microétats évoluent tout le temps.
- ◇ Nous arrivons là au cœur de la physique statistique, à une de ses lois principales.

Chaque microétat a autant de chance d'exister qu'un autre.

- ◇ En ajoutant à cela une hypothèse un peu plus forte qui consiste à dire qu'un système va statistiquement « explorer » tous les microétats, alors pour étudier *l'évolution* d'un système, il suffira d'étudier les microétats.
- ◇ Notons que la propriété précédente n'a rien d'immédiat. C'est un peu comme supposer qu'en lançant une boule de billard dans un billard idéal sans frottement la boule passerait par **tous** les points du billard.

### I.4.iii – formule de BOLTZMANN

#### ★ loi

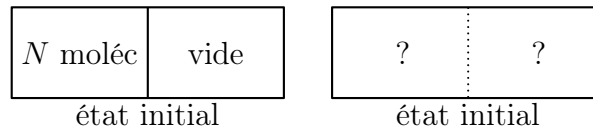
L'entropie d'un système s'écrit

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{où}$$

$\Omega$  est le nombre de microétats d'un système.

#### ★ application à la détente de JOULE – GAY-LUSSAC

◇ Considérons la détente de JOULE – GAY-LUSSAC.



◇ Pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC nous avons :

- à l'état initial toutes les molécules sont à gauche et ne peuvent être qu'à gauche, le nombre de microétat est donc  $\Omega = 1$
- à l'état final les molécules peuvent être n'importe où et ce de manière **équiprobable**, autrement dit il y a  $2^N$

◇ La variation d'entropie s'écrit donc

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S_{\text{fin}} - S_{\text{init}} &&= k_B \ln(2^N) - k_B \ln(1) \\
 &= k_B N \ln 2 &&= k_B \times \mathcal{N}_A \times n \times \ln 2 \\
 &= n R \ln 2
 \end{aligned}$$

◇ Le lecteur vérifiera qu'il s'agit bien là du résultat trouvé par l'approche phénoménologique.

☕ *Remarque* : en tenant compte des microétats complets des molécules (position « exacte » dans chaque enceinte et vitesse des molécules) le résultat aurait été le même mais un peu plus lourd à établir notamment dans le décompte des microétats.

#### ★ 3<sup>e</sup> principe de la thermodynamique

L'entropie d'un cristal de corps pur tend vers 0 quand la température tend vers 0.

◇ Cela s'explique par le fait que lorsque  $T$  tend vers 0, les molécules ne bougent plus et si les molécules ne bougent plus il n'y a plus qu'un seul microétat accessible : celui dans laquelle elles sont.

☕ *Remarque* : il s'agit là d'une loi valable pour des corps simples. Dans le cas de molécules complexes, de mélanges de molécules et / ou d'effet magnétiques, il n'est pas impossible de remettre en cause le 3<sup>e</sup> principe de la thermodynamique.

#### ★ interprétation statistique de l'entropie

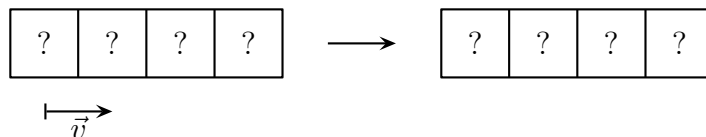
◇ Comme  $\Omega$  représente le nombre de microétats accessibles et que l'entropie est directement reliée à ce nombre, nous pouvons dire que l'entropie représente le nombre de microétats accessibles.

L'entropie représente le désordre **dans l'espace des phases** d'un système.

⛔ il est très fréquent de lire dans les livres de vulgarisation que l'entropie représente le « désordre » sans autre précision. Ce n'est pas faux, mais cela induit une représentation fausse de ce qu'est l'entropie.

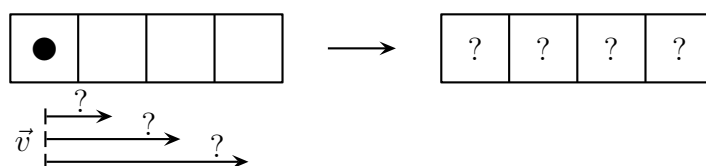
✧ Le désordre caractérise en fait l'incapacité de prévoir la suite.

✧ Regardons ce qu'il en est d'un système où la position est inconnue alors que la vitesse est connue.



✧ Nous constatons que le « futur » est inconnu : le désordre est bel et bien là.

✧ Il en est de même si c'est la vitesse qui est inconnue.



✧ Là aussi le « futur » est inconnu ce qui prouve que le désordre est présent.

## II – Propriétés des gaz parfaits monoatomiques

### II.1 – Équation d'état

◇ Nous avons montré que

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

◇ Nous avons en plus défini la température par

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \rightsquigarrow \quad \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \rightsquigarrow \quad m u^2 = 3 k_B T$$

◇ En remplaçant dans l'expression de la pression cinétique nous obtenons

$$P = n^* k_B T$$

◇ Comme le gaz étudié est supposé uniforme, la densité particulière s'écrit  $n^* = \frac{N}{V}$  où  $N$  est le nombre de molécules et  $V$  le volume total, ce qui donne

$$P = \frac{N}{V} k_B T = \frac{\mathcal{N}_A n}{V} k_B T = \frac{1}{V} \times (\mathcal{N}_A k_B) T = \frac{n R T}{V} \quad \rightsquigarrow \quad P V = n R T$$

◇ Il s'agit là de l'équation d'état bien connue !

### II.2 – Énergie interne

#### II.2.i – la fonction

◇ Rappelons que nous avons posé dans le chapitre traitant du premier principe que l'énergie interne s'écrivait

$$U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{int}} \quad \text{où}$$

→  $E_{c,\text{micro}}$  est l'énergie cinétique des molécules au niveau microscopique

→  $E_{p,\text{int}}$  est l'énergie potentielle due aux interactions intérieures

◇ Ici comme le gaz est parfait, il n'y a pas d'interaction intérieure et donc  $E_{p,\text{int}} = 0$ .

◇ De plus l'énergie cinétique au niveau microscopique n'est ni plus ni moins que l'énergie cinétique associée à l'agitation thermique.

◇ Dans ces conditions l'énergie interne s'écrit

$$U_{\text{GPMo}} = N \times \langle e_c \rangle = N \times \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \times n \mathcal{N}_A k_B T$$

◇ Et ainsi nous trouvons

$$U_{\text{GPMo}} = \frac{3}{2} n R T$$

Pour un gaz parfait monoatomique l'énergie interne s'écrit

$$U_{\text{GPMo}} = \frac{3}{2} n R T$$

- ✧ Remarquons que ce résultat est plus général que celui que nous avons vu avec le premier principe car ici nous avons l'expression de  $U$  alors qu'avec le premier principe nous n'exprimons que des *variations* d'énergie.

### II.2.ii – lois de JOULE

- ✧ Comme la première loi de JOULE est « L'énergie interne ne dépend que de la température » nous pouvons dire

Un gaz parfait monoatomique obéit à la 1<sup>re</sup> loi de JOULE.

- ✧ De plus avec la définition de l'enthalpie et l'équation d'état des gaz parfaits

$$H_{\text{GPMo}} = U_{\text{GPMo}} + P V = \frac{3}{2} n R T + n R T = \frac{5}{2} n R T$$

Un gaz parfait monoatomique obéit à la 2<sup>e</sup> loi de JOULE.

### II.2.iii – capacités thermiques

- ✧ Avec la définition de la capacité thermique à volume constant nous avons

$$C_V \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \stackrel{\text{GPMo}}{=} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} n R \quad \rightsquigarrow \quad C_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

- ✧ Il s'agit là d'un résultat connu.

- ✧ Pour la capacité thermique à pression constante, nous avons là aussi

$$C_V \triangleq \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \stackrel{\text{GPMo}}{=} \frac{dH}{dT} = \frac{5}{2} n R \quad \rightsquigarrow \quad C_{P,m} = \frac{5}{2} R$$

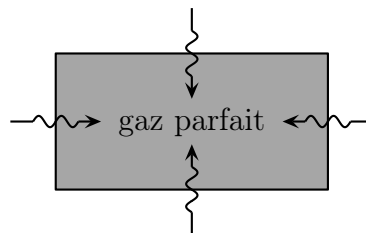
- ✧ Ce qui là aussi et sans surprise un autre résultat connu.

## II.3 – Transferts énergétiques au niveau macroscopique

### II.3.i – transferts thermiques

#### ★ situation

- ✧ Considérons une enceinte contenant un gaz parfait recevant de l'énergie par transfert thermique.

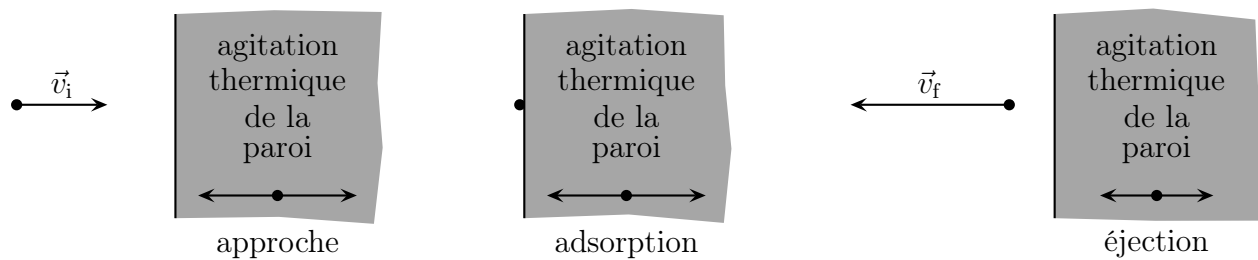


- ✧ Comme l'enceinte est de volume constant, le premier principe s'écrit

$$dU = \cancel{\delta W} + \delta Q > 0 \quad \rightsquigarrow \quad dU = C_V dT > 0 \quad \rightsquigarrow \quad dT > 0$$

### ★ interprétation microscopique

- ◇ Regardons ce qui se passe au niveau des parois pour une molécule en représentant l'oscillation des molécules de la paroi, *ie.* leur agitation thermique.



- ◇ Comme la température augmente, cela signifie que

$$\langle e_{c,f} \rangle > \langle e_{c,i} \rangle \quad \rightsquigarrow \quad \langle v_f^2 \rangle > \langle v_i^2 \rangle$$

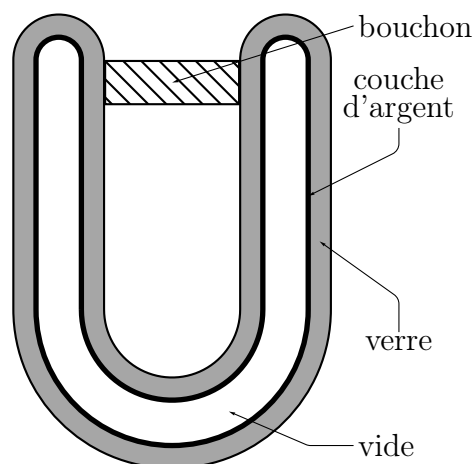
- ◇ Cette énergie supplémentaire provient des parois qui « éjectent » les molécules adsorbées avec une vitesse plus importante que celle qu'elle avaient en arrivant, un peu à l'instar d'un trampoline.
- ◇ Remarquons que cet échange énergétique se fait dès que deux molécules peuvent être en contact, c'est bien de la *conduction*.

### ★ paroi adiabatique

- ◇ Pour éviter les transferts thermiques, il faut donc éviter les contacts ... c'est impossible.

Une paroi parfaitement adiabatique n'existe pas, même théoriquement.

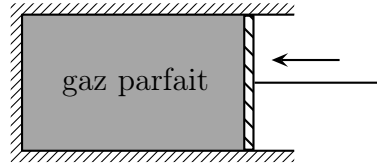
- ◇ Autrement dit, toute transformation adiabatique n'est qu'une approximation qui consiste à faire en sorte que la transformation se déroule bien plus rapidement que les transferts thermiques ce qui, au passage, peut fort bien être une excellente approximation.
- ◇ Le mieux qu'il est possible de faire est de mettre le moins de molécules en contact par exemple en isolant deux parois par du (presque) vide.
- ◇ En argentant les parois ainsi séparées il est possible de supprimer en très grande majorité les transferts thermiques radiatifs.
- ◇ Il ne reste plus qu'à interdire les transferts thermique par convection en bouchant le tout.
- ◇ Nous obtenons une bouteille thermos.



## II.3.ii – piston mobile

### ★ situation

- ◇ Considérons une enceinte adiabatique (au restriction précédentes près) fermée par un piston mobile et contenant un gaz parfait.
- ◇ Le piston mobile comprime le gaz parfait.

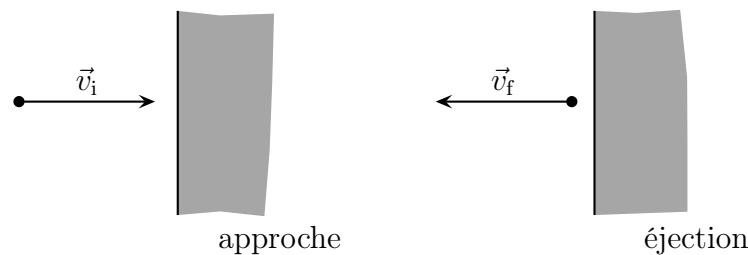


- ◇ Le premier principe appliqué au gaz s'écrit alors

$$dU = \cancel{\delta Q} + \delta W > 0 \quad \rightsquigarrow \quad dU = C_V dT > 0 \quad \rightsquigarrow \quad dT > 0$$

### ★ effet raquette

- ◇ Regardons tout d'abord ce qui se passe dans le référentiel lié à la raquette.
- ◇ Une molécule de gaz est adsorbée, attend un peu puis est désorbée à la même vitesse.

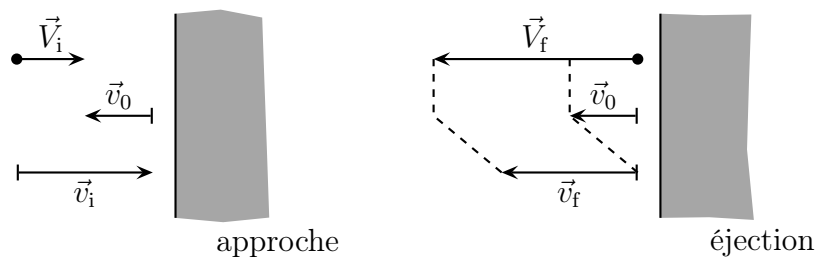


- ◇ Dans ces conditions

$$\langle v_{\text{piston}}^2 \rangle = \langle v'_{\text{piston}}{}^2 \rangle$$

- ◇ Dans le laboratoire la situation est différente car il faut tenir compte de la loi de composition des vitesses qui s'écrit, en notant  $v_0$  la vitesse du piston par rapport au laboratoire

$$\vec{V} = \vec{v} + \vec{v}_0$$



- ◇ Nous avons alors pour la situation initiale

$$\vec{V}_i = \vec{v}_i + \vec{v}_0 \quad \rightsquigarrow \quad \vec{v}_i = \vec{V}_i - \vec{v}_0$$

- ◇ Et pour la situation finale

$$\vec{V}_f = \vec{v}_f + \vec{v}_0 \quad \rightsquigarrow \quad \vec{v}_f = \vec{V}_f - \vec{v}_0$$

◇ Or nous savons que  $\vec{v}_f = -\vec{v}_i$  ce qui donne

$$\vec{V}_f - \vec{v}_0 = -\vec{V}_i + \vec{v}_0 \quad \rightsquigarrow \quad \vec{V}_f = -\vec{V}_i + 2\vec{v}_0$$

◇ Et ainsi si  $\vec{v}_0$  est dans le sens de  $-\vec{V}_i$ , *ie.* si la paroi se dirige vers le gaz (compression), alors :

→  $\|\vec{V}_f\| > \|\vec{V}_i\|$

→ et donc  $\langle e_{c,f} \rangle > \langle e_{c,i} \rangle$

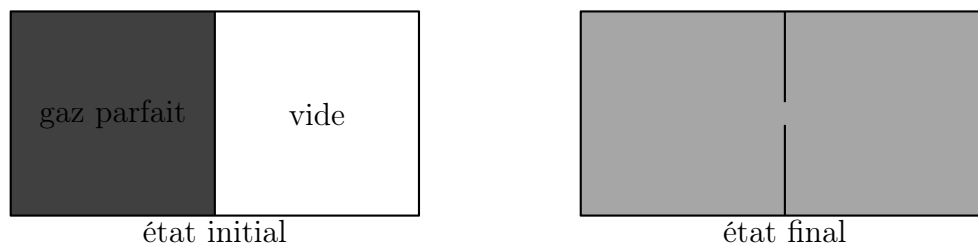
→ soit finalement  $T_f > T_i$

◇ Le lecteur pourra vérifier que si  $\vec{v}_0$  est dans le sens opposé à  $-\vec{V}_i$ , alors il y a détente et  $T$  a tendance à diminuer.

### II.3.iii – détente de JOULE – GAY-LUSSAC

#### ★ rappels

◇ La situation est la suivante.

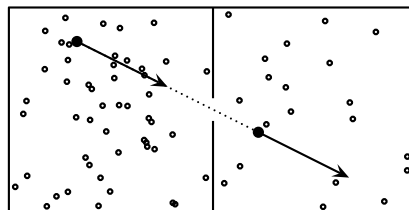


◇ Des molécules initialement confinées dans l'enceinte de gauche peuvent passer dans l'enceinte de droite qui était initialement vide.

◇ Nous avons montré que dans ces conditions  $T_i = T_f$ .

#### ★ interprétation

◇ En regardant au niveau microscopique, nous pouvons constater que les molécules passent « sans encombre » dans la partie droite.



◇ Autrement dit

$$v_{\text{après}} = v_{\text{avant}} \quad \rightsquigarrow \quad \langle e'_c \rangle = \langle e_c \rangle \quad \rightsquigarrow \quad T' = T$$



## III – Modification du modèle

### III.1 – Gaz parfait non monoatomique

#### III.1.i – description

- ◇ Nous allons faire exactement les mêmes hypothèses de nature physique à une près.
- ◇ Pour un gaz parfait diatomique, nous allons considérer :
  - des molécules ponctuelles
  - des molécules sans interaction
  - des molécules **sans** symétrie sphérique
- ◇ En d'autres termes, tout se passe un peu comme les dipôles qui étaient considérés ponctuels **mais** pour lesquels nous pouvions considérer un « devant » et un « derrière » grâce au moment dipolaire.
- ◇ Il est en de même pour les molécules non monoatomiques de gaz parfait : elles restent ponctuelles mais il est possible de définir un axe privilégié.

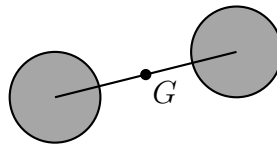
#### III.1.ii – énergie interne

##### ★ un résultat fondamental

- ◇ Au niveau de l'énergie interne, comme les molécules sont sans interaction, il ne reste là aussi que l'énergie cinétique :

$$U = E_{\text{c,micro}} + \cancel{E_{\text{p,int}}} = N \times \langle e_c \rangle$$

- ◇ Regardons d'un peu plus près une molécule diatomique.



- ◇ Le théorème de KOENIG peut s'écrire pour chaque molécule

$$E_c = \frac{1}{2} m v_G^2 + E_c^*$$

- ◇  $E_c^*$  représente l'énergie cinétique associée à la rotation propre de la molécule ce qui fait qu'ici il y a deux axes de rotation possibles.

L'énergie cinétique moyenne associée à chaque degré de description d'une molécule s'écrit

$$\langle e_{\text{c,DD}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

- ◇ Ce résultat est évidemment admis.

##### ★ des résultats connus

- ◇ Ici la molécule a 5 degrés de description : 3 pour la position du centre de masse et deux pour les deux rotations propres.
- ◇ Nous avons donc pour un gaz parfait diatomique

$$\langle e_c \rangle = (3 + 2) \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{5}{2} k_B T$$

✧ Puis, comme nous l'avons fait pour le gaz parfait monoatomique, nous trouvons

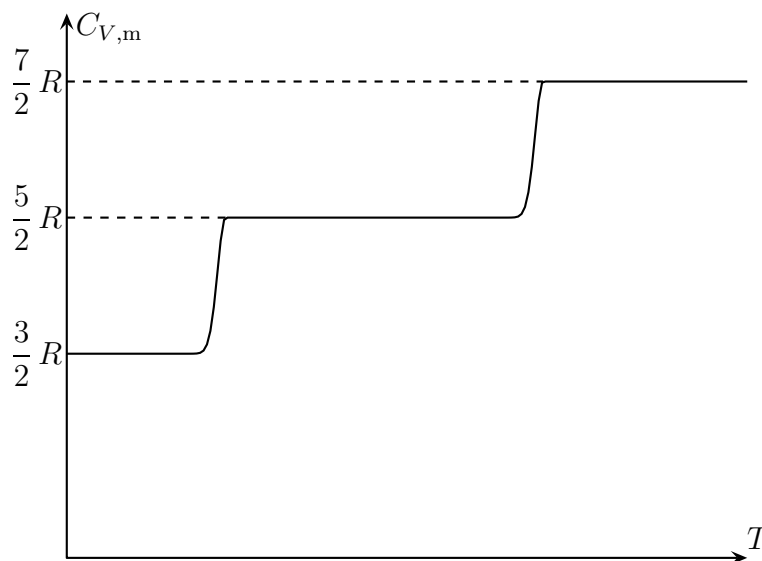
$$U_{\text{GPDi}} = N \times \langle e_c \rangle = \frac{5}{2} n R T \quad \text{et} \quad H_{\text{GPDi}} = \frac{7}{2} n R T$$

✧ Et nous retrouvons aussi

$$C_{V,\text{m,GPDi}} = \frac{5}{2} \quad \text{et} \quad C_{P,\text{m,GPDi}} = \frac{7}{2}$$

### ★ et l'élongation ?

- ✧ En fait, la situation est un peu plus complexe.
- ✧ Les lois de la mécanique quantiques sont telles que si une énergie minimale n'est pas disponible, des degrés de liberté peuvent être « gelés ».
- ✧ C'est pourquoi aux températures usuelles, il n'y a pas d'oscillations des deux atomes constituant la molécule diatomique : il y a bien 5 degrés de description (3 de translation et deux de rotation).
- ✧ En revanche, à haute température, les oscillations deviennent possibles, le nombre de degrés de description d'une molécule aussi et, par conséquent, l'énergie interne change : il faut rajouter un degré de description (l'oscillation propre) et un terme d'énergie potentielle d'interaction qui va apparaître dans le terme d'énergie interne sous la forme  $\frac{RT}{2}$ .
- ✧ De même à trop basses températures, il n'y a plus assez d'énergie pour faire tourner la molécule sur elle-même : il n'y a plus que 3 degrés de description ce qui a, là aussi, des conséquences sur l'énergie interne.
- ✧ Nous pouvons représenter qualitativement l'énergie interne de la manière suivante.



### III.1.iii – équation d'état

- ✧ C'est un peu plus compliqué à démontrer.
- ✧ Nous admettons que l'équation d'état est la même à savoir  $PV = nRT$ .

## III.2 – molécules non ponctuelles

### III.2.i – origine physique

- ✧ Chaque atome occupe à peu de chose près la place qu'occupe son nuage électronique.

- ◇ Lorsque deux nuages électroniques commencent à se recouvrir, il y a des interactions qui apparaissent qui peuvent s'interpréter comme une répulsion électrostatique des électrons.
- ◇ La plupart du temps cette répulsion se modélise de manière plus simple.

Le modèle des sphères dures consiste à représenter chaque molécule par une boule de billard.

### III.2.ii – traduction

- ◇ Si chaque molécule occupe une certaine place alors cela diminue le volume accessible aux autres molécules.
- ◇ En notant  $\mathcal{V}$  le volume d'une molécule, le volume total réellement occupé par le gaz s'écrit

$$V_{\text{occ}} = N \mathcal{V} = n \mathcal{N}_A \mathcal{V} \stackrel{\text{not}}{=} n b$$

- ◇ Ainsi, pour chaque molécule, il ne reste en réalité que le volume  $V_{\text{accessible}} = V - n b$ .
- ◇ L'équation d'état se réécrit alors tout naturellement

$$P(V - n b) = n R T$$

- ◇ Avec des mesures précises de  $P$ ,  $V$  et  $T$ , il est possible de remonter à

$$b = \mathcal{N}_A \mathcal{V} = \mathcal{N}_A \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{moléc}}^3$$

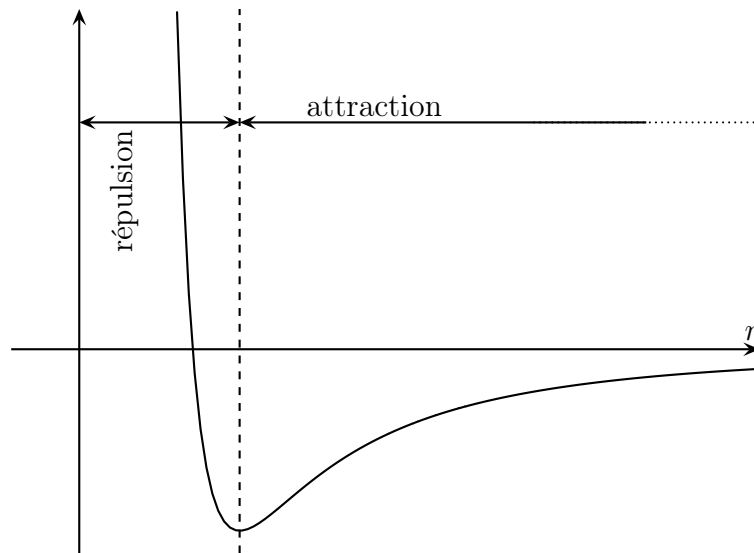
- ◇ Autrement dit il est possible d'accéder à la taille d'une molécule rien qu'avec des mesures de  $P$ ,  $V$  et  $T$ .

## III.3 – des molécules en interaction

### III.3.i – origine physique

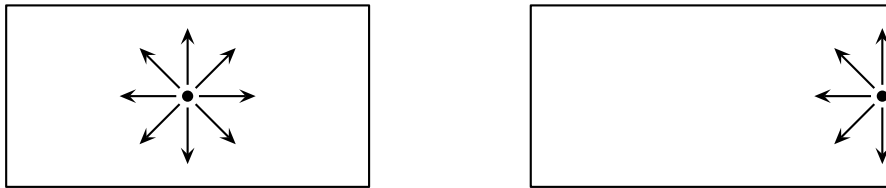
- ◇ Les molécules sont globalement neutre et ne présente *a priori* pas de moment dipolaire.
- ◇ Toutefois les fluctuations inhérentes à la physique quantiques font que toutes les molécules présentent fugacement un moment dipolaire.
- ◇ De là ce moment va engendrer un champ électrique qui va induire un moment dipolaire chez les autres molécules qui vont alors subir une force de résultante non nulle et attractive.
- ◇ Cette interaction est représentée

- ➔ par une énergie potentielle en  $\frac{1}{r^{12}}$  à courte distance de manière à modéliser le caractère répulsif
- ➔ par une énergie potentielle en  $-\frac{1}{r^{12}}$  à courte distance de manière à modéliser le caractère attractif



### III.3.ii – conséquence sur la pression

- ◇ Regardons les forces subies par une molécule de la part de ses congénères.
- ◇ Lorsque la molécule cible est au « milieu » de l'enceinte, la résultante des forces qu'elle subie est nulle.



- ◇ En revanche quand cette molécule est proche d'une paroi la résultante est vers l'intérieur du gaz.
- ◇ Cela va avoir pour conséquence de ralentir la molécule juste avant qu'elle ne heurte la paroi.
- ◇ Autrement dit l'impact de la molécule et par voie de conséquence la pression exercée par le gaz sera plus faible dans le cas de molécules en interaction que dans le cas de molécules sans interaction.
- ◇ Ainsi nous pouvons écrire la pression sous la forme

$$P_{\text{réelle}} = P_{\text{cinétique}} + P_{\text{moléculaire}} \quad \text{avec} \quad P_{\text{moléculaire}} < 0$$

### III.3.iii – traduction

- ◇ La pression moléculaire caractérise l'effet de la modification des chocs des molécules sur la paroi, nous pouvons dire qu'elle est proportionnelle à deux choses :
  - au nombre de chocs sur la paroi, *ie.* au nombre molécules  $n_1$  qui vont taper la paroi
  - au ralentissement subie par chaque molécule, *ie.* au nombre  $n_2$  de molécules qui vont attirer celles qui heurtent la paroi
- ◇ Nous pouvons donc écrire  $P_{\text{moléculaire}} = -\kappa n_1 n_2$ .
- ◇ Or  $n_1$  et  $n_2$  sont des nombres de molécules qui ne peuvent qu'être proportionnels à la densité moléculaires.
- ◇ Cela donne finalement

$$n_1 = \alpha_1 n^* \quad \text{et} \quad n_2 = \alpha_2 n^* \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{moléculaire}} = -\kappa \alpha_1 \alpha_2 n^* n^* \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{moléculaire}} \stackrel{\text{not}}{=} -a \frac{n^2}{V^2}$$

✧ L'équation d'état d'un tel gaz s'écrit donc

$$P_{\text{cin}} \times V = n R T \quad \rightsquigarrow \quad \left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) V = n R T$$

## III.4 – gaz de VAN DER WAALS

### III.4.i – équation d'état

✧ Un gaz de VAN DER WAALS obéit à l'équation d'état

$$\left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) \times (V - n b) = n R T$$

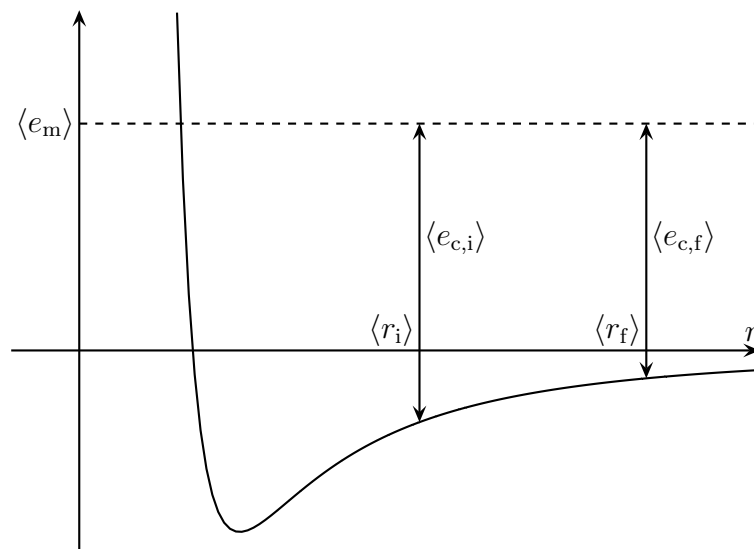
✧ Dans ce modèle, les molécules sont non ponctuelles et interagissent les unes sur les autres.

### III.4.ii – transformation à énergie constante

#### ★ Interprétation en terme énergétique

✧ Envisageons la détente de JOULE – GAY-LUSSAC qui se passe à énergie interne constante donc à énergie moyenne moléculaire constante.

✧ Représentons-cela sur un graphique.



✧ Comme après la détente le gaz occupe plus de place, il est naturel de dire que la distance moyenne des particules augmente de  $\langle r_i \rangle$  à  $\langle r_f \rangle$ .

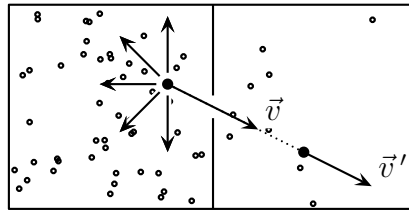
✧ Dans ces conditions l'énergie potentielle augmente.

✧ Et comme l'énergie totale moyenne reste constante, l'énergie cinétique moyenne ne peut que diminuer de  $\langle e_{c,i} \rangle$  à  $\langle e_{c,f} \rangle$ .

✧ Dans ces conditions  $T_f < T_i$ .

#### ★ Interprétation en terme de force

✧ Regardons une molécule en train de passer dans l'enceinte de droite, plutôt vide.



- ◇ Comme elle s'éloigne de l'ensemble des molécules, elle a tendance à subir de la part de celles-ci une force globalement vers la gauche.
- ◇ Elle se voit donc ralentie ce qui explique la diminution de son énergie cinétique et donc la baisse de température.

## III.5 – Et pour un liquide

### III.5.i – la pression est inadaptée ...

- ◇ Calculons la pression cinétique d'un liquide

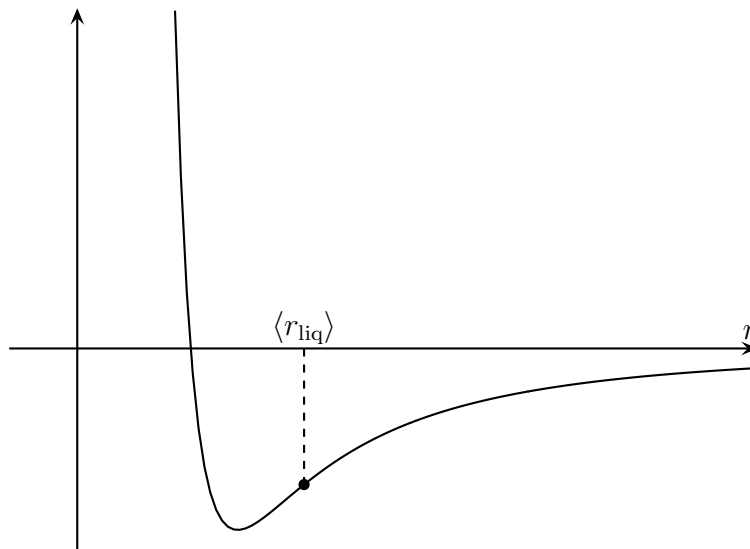
$$P_{\text{cin,liq}} = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

- ◇ Comme la densité moléculaire est 1 000 fois plus importante que pour les gaz, nous pouvons en déduire tout de suite que pour des conditions usuelles

$$P_{\text{cin,liq}} \simeq 1\,000 \text{ bar}$$

### III.5.ii – ... mais cela s'explique

- ◇ En fait dans un liquide les molécules sont très proches les unes des autres ce qui fait qu'il n'est plus possible de négliger les interactions entre elles.



- ◇ La distance moyenne est si petite que le point moyen représentant la situation d'une molécule se situe dans une zone de forte pente de l'énergie potentielle, *ie.* dans une zone de forte attractivité intermoléculaire.

Dans un liquide, les différentes molécules s'attirent très fortement les unes les autres.

✧ Pour cette raison nous avons

$$P_{\text{réelle}} = P_{\text{cin}} + \underbrace{P_{\text{moléculaire}}}_{=-999 \text{ bar}}$$

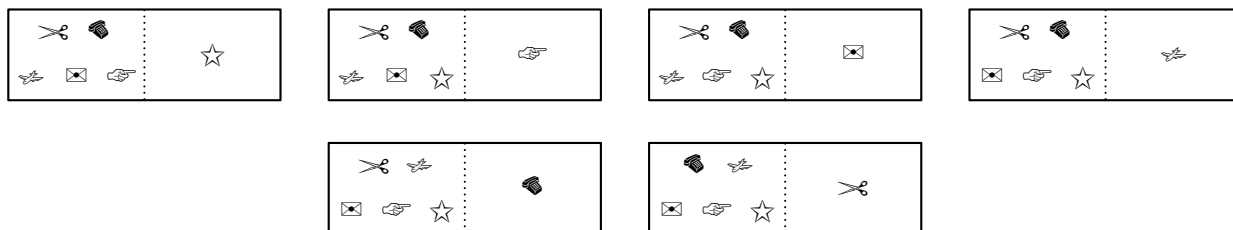
✧ Nous comprenons aussi pourquoi il est si difficile de comprimer un liquide : non pas parce que les molécules se repoussent mais parce qu'en diminuant la distance moyenne des molécules, l'attraction est moindre et la pression moléculaire chute (en valeur absolue).

## A – Système de 6 molécules à deux états

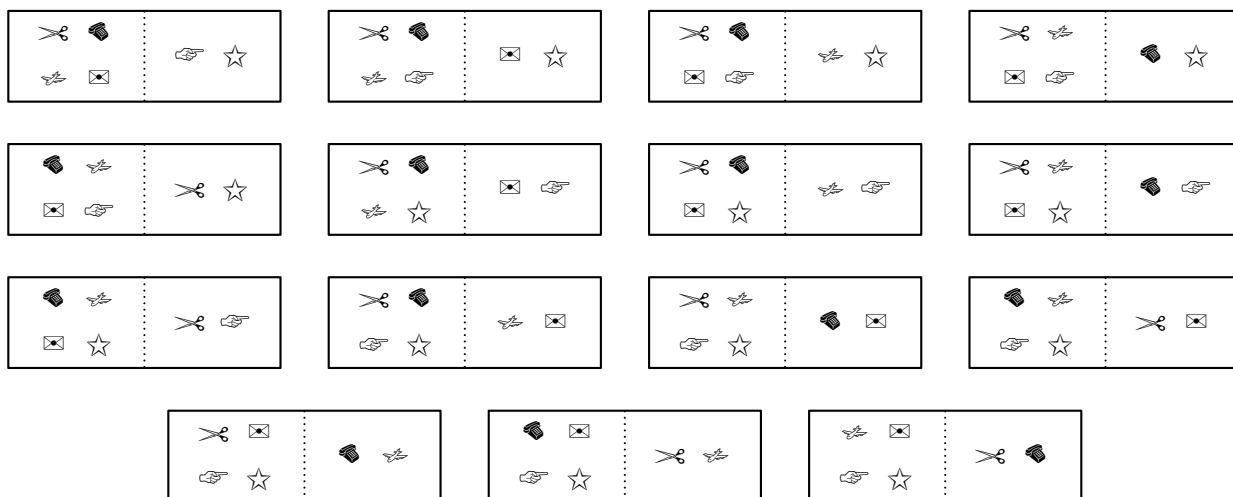
### A.1 – toutes les molécules à gauche



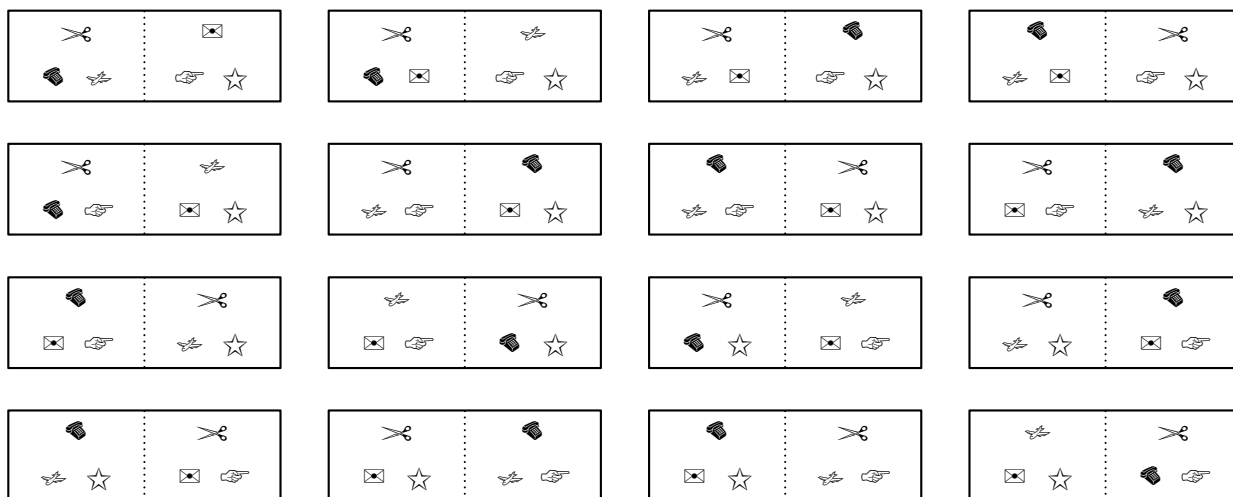
### A.2 – 5 molécules à gauche



### A.3 – 4 molécules à gauche



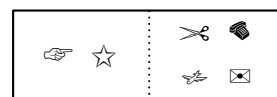
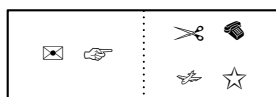
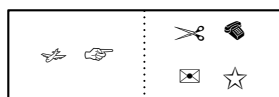
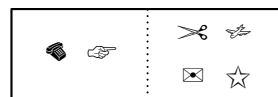
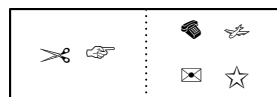
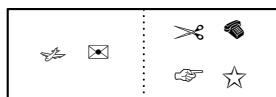
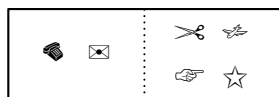
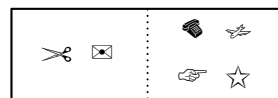
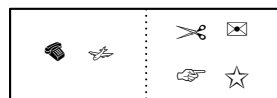
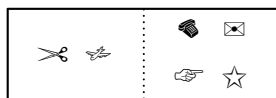
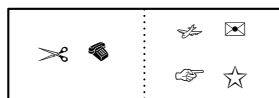
### A.4 – 3 molécules à gauche



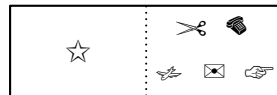
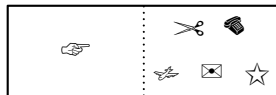
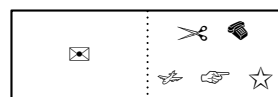
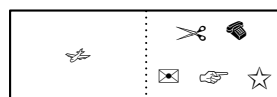
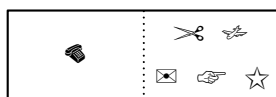
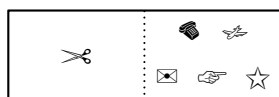




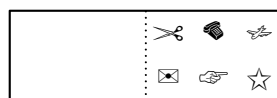
## A.5 – 2 molécules à gauche



## A.6 – 1 molécule à gauche



## A.7 – Aucune molécule à gauche



# Approche microscopique

## Au niveau du cours

### ★ Les définitions

- ◇ Sont à savoir :
  - le modèle du gaz parfait atomique (hypothèses physiques et statistiques)
  - température cinétique, agitation thermique
  - microétat, macroétat, entropie statistique

### ★ Les lois

- ◇ Connaître l'expression de la pression cinétique.

### ★ la phénoménologie

- ◇ Connaître :
  - l'origine microscopique de la pression
  - l'interprétation microscopique de la température
  - l'interprétation microscopique de l'entropie
  - l'interprétation des coefficients  $a$  et  $b$  de l'équation du gaz de VAN DER WAALS

### ★ les exemples fondamentaux

- ◇ Savoir :
  - retrouver l'expression de la pression cinétique
  - retrouver la variation d'entropie d'une détente de JOULE dans un modèle de détente à deux états
  - retrouver les lois usuelles des gaz parfaits (équation d'état, lois de JOULE) à partir de la pression et de la température cinétique.

## Au niveau des savoir-faire

### ★ petits gestes

- ◇ Il faut connaître et savoir utiliser la méthode qui consiste à calculer un nombre de particules qui va passer à un endroit donné durant  $dt$ .

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Définitions microscopiques des grandeurs macroscopiques</b>	<b>1</b>
I-1	Modèle du gaz parfait . . . . .	1
I-1.i	description . . . . .	1
I-1.ii	hypothèses de nature statistiques . . . . .	2
	nombre des molécules . . . . .	2
	densité uniforme . . . . .	2
	hypothèses sur la vitesse . . . . .	2
I-2	Pression cinétique . . . . .	3
I-2.i	approche microscopique . . . . .	3
I-2.ii	modèle simplificateur . . . . .	3
I-2.iii	un résultat . . . . .	4
	variation de la quantité de mouvement d'une molécule . . . . .	4
	variation de la quantité de mouvement d'une partie du gaz . . . . .	4
	expression de la pression . . . . .	6
I-2.iv	... miraculeux . . . . .	6
I-3	Température cinétique . . . . .	6
I-3.i	objectif . . . . .	6
I-3.ii	définition adoptée . . . . .	7
I-4	Entropie statistique . . . . .	7
I-4.i	des microétats pour un macroétat . . . . .	7
	système à 2 molécules et deux états . . . . .	8
	système à $N$ molécules et deux états . . . . .	8
I-4.ii	évolution d'un système . . . . .	8
I-4.iii	formule de BOLTZMANN . . . . .	9
	loi . . . . .	9
	application à la détente de JOULE – GAY-LUSSAC . . . . .	9
	3 <sup>e</sup> principe de la thermodynamique . . . . .	9
	interprétation statistique de l'entropie . . . . .	9
<b>II</b>	<b>Propriétés des gaz parfaits monoatomiques</b>	<b>11</b>
II-1	Équation d'état . . . . .	11
II-2	Énergie interne . . . . .	11
II-2.i	la fonction . . . . .	11
II-2.ii	lois de JOULE . . . . .	12
II-2.iii	capacités thermiques . . . . .	12
II-3	Transferts énergétiques au niveau macroscopique . . . . .	12
II-3.i	transferts thermiques . . . . .	12
	situation . . . . .	12
	interprétation microscopique . . . . .	13
	paroi adiabatique . . . . .	13
II-3.ii	piston mobile . . . . .	14
	situation . . . . .	14
	effet raquette . . . . .	14
II-3.iii	détente de JOULE – GAY-LUSSAC . . . . .	15
	rappels . . . . .	15
	interprétation . . . . .	15

<b>III Modification du modèle</b>	<b>16</b>
III.1 Gaz parfait non monoatomique . . . . .	16
III.1.i description . . . . .	16
III.1.ii énergie interne . . . . .	16
un résultat fondamental . . . . .	16
des résultats connus . . . . .	16
et l'élongation ? . . . . .	17
III.1.iii équation d'état . . . . .	17
III.2 molécules non ponctuelles . . . . .	17
III.2.i origine physique . . . . .	17
III.2.ii traduction . . . . .	18
III.3 des molécules en interaction . . . . .	18
III.3.i origine physique . . . . .	18
III.3.ii conséquence sur la pression . . . . .	19
III.3.iii traduction . . . . .	19
III.4 gaz de VAN DER WAALS . . . . .	20
III.4.i équation d'état . . . . .	20
III.4.ii transformation à énergie constante . . . . .	20
Interprétation en terme énergétique . . . . .	20
Interprétation en terme de force . . . . .	20
III.5 Et pour un liquide . . . . .	21
III.5.i la pression est inadaptée ... . . . .	21
III.5.ii ... mais cela s'explique . . . . .	21
<b>A Système de 6 molécules à deux états</b>	<b>23</b>
A.1 toutes les molécules à gauche . . . . .	23
A.2 5 molécules à gauche . . . . .	23
A.3 4 molécules à gauche . . . . .	23
A.4 3 molécules à gauche . . . . .	23
A.5 2 molécules à gauche . . . . .	24
A.6 1 molécule à gauche . . . . .	24
A.7 Aucune molécule à gauche . . . . .	24

# Thermodynamique

## Chapitre 2

### Statique des fluides

# Statique des fluides

Que l'eau bout à des températures différentes suivant l'altitude à laquelle se trouve l'alpiniste est un phénomène connu. Dans le langage courant, nous pouvons entendre parfois que cela est dû à « la raréfaction de l'air ». En fait de raréfaction, il s'agit plutôt d'une baisse de pression et ce phénomène met en évidence non seulement que la pression est un paramètre important en thermodynamique mais qu'en plus elle varie suivant l'altitude.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser de plus près à la détermination de cette pression au sein d'un fluide étendu (liquide ou gaz) et les conséquences importantes que peuvent avoir ces légères variations. Nous nous limiterons au cas où le fluide est immobile dans le champ de pesanteur.

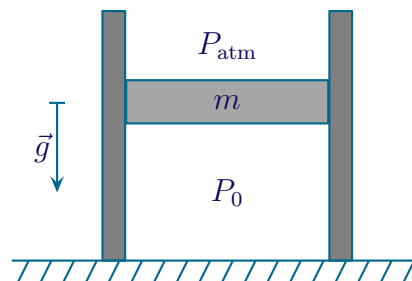
C'est pourquoi dans une première partie, nous commencerons par établir la relation à laquelle doit obéir le champ de pression à l'intérieur d'un fluide juste avant de le déterminer explicitement dans deux cas usuels. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux résultantes de forces que peuvent subir des objets au contact de fluide et nous verrons le cas particulier bien connu de la poussée d'ARCHIMÈDE.

## I – Champ de pression dans un fluide

### I.1 – Relation fondamentale de la statique des fluide

#### I.1.i – phénoménologie

- ◇ Quelques exemples de la vie courante nous amènent à constater l'existence de forces de pression et que celles-ci varient au sein d'un fluide :
  - ➔ mettons la main dans un sac plastique et plongeons la dans l'eau : le sac se « colle » véritablement à la main
  - ➔ à la piscine, quand il s'agit d'aller rechercher la clé de son vestiaire au fond du grand bain, nous sentons que quelque chose pousse sur les oreilles
- ◇ De plus dans les exemples que nous avons vu jusque là, nous avons pu constater que la pression au sein d'un gaz pouvait dépendre de ce qu'il y avait au-dessus. C'est le cas du cylindre vertical fermé par un piston de masse  $m$ . La pression à l'intérieur de la chambre vaut  $P_0 = P_{\text{atm}} + \frac{mg}{S}$  avec  $S$  la section du piston.



- ◇ Dans la suite nous allons déterminer comment varie exactement la pression au sein d'un fluide.

#### I.1.ii – le fluide considéré ...

★ **rappel**

- ◇ Lorsque dans une zone de l'espace une grandeur peut prendre différentes valeurs suivant la position du point considéré, nous pouvons dire que cela définit un *champ*.

Connaître le *champ* d'une grandeur dans une certaine zone de l'espace, c'est connaître la valeur de la grandeur considérée en chaque point de la zone en question.

- ◇ Par exemple pour le champ de pression, qui est un nombre, il faudra trouver la valeur de la pression en fonction de la position du point, *ie.* il faudra trouver  $P(x,y,z)$ .

### ★ situation étudiée

- ◇ Nous nous plaçons dans le référentiel terrestre considéré comme galiléen.
- ◇ Nous étudions un fluide constitué d'une seule phase mais pas forcément homogène ni en température ni, évidemment, en pression.
- ◇ Le fluide étudié est **immobile** dans le référentiel terrestre.

### ★ système utilisé pour le raisonnement

- ◇ Comme l'ensemble du fluide n'est *a priori* pas homogène, nous allons nous intéresser à une toute petite portion de fluide.

Une *particule de fluide* (ou *particule fluide*) est une petite portion de fluide délimitée par la pensée.

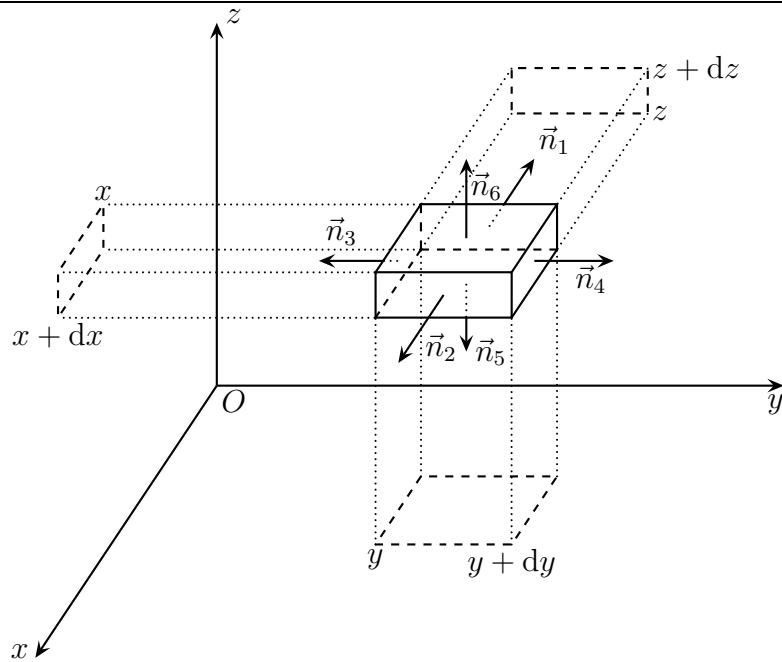
- ◇ La particule de fluide doit être de taille :
- très petite à l'échelle macroscopique, de sorte qu'elle soit homogène
  - très grande à l'échelle microscopique, de sorte qu'il soit possible de lui appliquer les lois de la thermodynamique

L'échelle *mésoscopique* est une échelle intermédiaire entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique.

- ◇ Une longueur mésoscopique typique vaut  $\ell = 1 \mu\text{m}$  car dans un volume  $\mathcal{V} = \ell^3 = 10^{-18} \text{ m}^3$ , il y a environ :
- une masse d'eau liquide de  $10^{-12} \text{ g}$  soit une quantité  $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$  ou encore  $3 \cdot 10^{14}$  molécules
  - $10^{11}$  molécules pour un gaz (masse volumique environ 1000 fois inférieure)

Une particule de fluide est de taille mésoscopique.

- ◇ D'un point de vue technique, la forme de la particule de fluide est adaptée à la situation :
- une patatoïde pour les considérations générales ou qualitatives
  - un pavé pour une étude dans un système de repérage cartésien
  - un pavé « arrondi » dans le cas d'un autre système de repérage
- ◇ Ici, nous allons considérer une particule de fluide pavée comprise entre  $x$  et  $x + dx$ , entre  $y$  et  $y + dy$  et enfin entre  $z$  et  $z + dz$ .



### I.1.iii – ... subit deux types de forces ...

- ◇ La particule de fluide considérée subit deux types de forces :
  - les forces à distance, à savoir le poids  $d\vec{P} = dm \vec{g}$
  - les forces pressantes
- ◇ Étant donné qu'il y a 6 faces, il va y avoir 6 forces pressantes, chacune dirigée selon une normale  $\vec{n}_1, \vec{n}_2, \dots$

### I.1.iv – ... qui se compensent à l'équilibre

#### ★ la loi

- ◇ Appliquons le TCI au système { particule de fluide }.
- ◇ Comme ce système est au repos, la résultante des forces est nulle ce qui donne :

$$d\vec{P} + d\vec{f}_1 + d\vec{f}_2 + d\vec{f}_3 + d\vec{f}_4 + d\vec{f}_5 + d\vec{f}_6 = \vec{0}$$

#### ★ projection sur $\vec{u}_x$

- ◇ Il n'y a que les forces  $d\vec{f}_1$  et  $d\vec{f}_2$  qui ont des composantes sur  $\vec{u}_x$ .
- ◇ En prenant comme « référence », le centre des faces, nous avons :

$$+P(x, y_0, z_0) dy dz - P(x + dx, y_0, z_0) dy dz = 0 \quad \rightsquigarrow \quad P(x, y_0, z_0) = P(x + dx, y_0, z_0)$$

- ◇ Cette relation signifie que quelle que soit la position sur  $x$ , la pression ne change pas.
- ◇ En d'autres termes, la pression n'est pas fonction de  $x$  :  $P(x, y, z) = P(y, z)$ .

#### ★ projection sur $\vec{u}_y$

- ◇ De même, la projection sur  $\vec{u}_y$  ne concerne que deux forces :  $d\vec{f}_3$  et  $d\vec{f}_4$  :

$$+P(y, z_0) dx dz - P(y + dy, z_0) dx dz = 0 \quad \rightsquigarrow \quad P(y, z_0) = P(y + dy, z_0)$$

- ◇ La pression ne dépend donc pas non plus de  $y$  :  $P(y, z) = P(z)$ .



★ **projection sur  $\vec{u}_z$** 

◇ Cette fois il ne faut pas oublier le poids :

$$-dm g + P(z) dx dy - P(z + dz) dx dy = 0$$

◇ En introduisant la masse volumique  $\rho$ , nous avons  $dm = \rho d\mathcal{V}$  où  $d\mathcal{V} = dx dy dz$  est le volume de la particule de fluide et ainsi :

$$-\rho dx dy dz g + P(z) dx dy - P(z + dz) dx dy = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{P(z + dz) - P(z)}{dz} = -\rho g$$

◇ En faisant tendre  $dz$  vers 0, nous obtenons la relation :

$$\frac{P(z + dz) - P(z)}{dz} = \frac{dP(z)}{dz}$$

◇ Notons au passage que cette relation est strictement équivalente à  $P(z + dz) - P(z) = dP$ .

◇ Finalement, nous obtenons :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho g$$

★ **la relation fondamentale**

Dans le champ de pesanteur, le champ de pression d'un fluide immobile obéit à la loi :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z) g \quad \text{où :}$$

→  $\rho(z)$  est la masse volumique à l'altitude  $z$

→  $z$  est l'axe vertical **ascendant**

I.1.v – **morale**★ **interprétation de la relation**

◇ Cette relation ne fait que traduire ce que nous savons plus ou moins intuitivement.

◇ En effet nous pouvons remarquer que  $\frac{dP(z)}{dz} < 0$ , ce qui signifie que la pression baisse quand l'altitude augmente.

Plus un point s'enfonce dans un fluide immobile, plus la pression en ce point est grande.

☞ *Remarque* : vérifier cette petite loi phénoménologique sur n'importe quelle expression de  $P(z)$  permet de détecter (et donc corriger) quasiment toutes les erreurs de signe.

★ **2<sup>e</sup> intérêt de la démonstration**

◇ Au delà du fait que cette démonstration aboutisse à la relation fondamentale de la statique des fluides, la démonstration en elle-même est importante.

◇ En effet en 2<sup>e</sup> année, de nombreuses démonstrations seront basées sur le même principe, à savoir un raisonnement local à l'échelle mésoscopique.

◇ Ces raisonnements sont extrêmement utilisés pour tout ce qui est diffusion thermique, diffusion de particules, ...

## I.2 – Coefficients thermoélastiques

### I.2.i – deux coefficients

#### ★ à ne pas oublier

- ◇ La relation fondamentale de la statique des fluides est fonction de  $\rho$ , *ie.* de la masse volumique.
- ◇ Or cette masse volumique peut très bien varier suivant les conditions de pression et de température.

#### ★ coefficient de dilatation isobare

Le coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  d'un corps représente la capacité que ce corps a de se dilater suite à un changement de température et vaut :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \quad \alpha \text{ s'exprime en } \text{K}^{-1}.$$

- ◇ Le fait de mettre le facteur  $\frac{1}{V}$  devant permet de parler en proportion.

Le coefficient de dilatation de l'eau liquide vaut environ  $\alpha_{\text{eau}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

- ◇ Comme la profondeur moyenne des océans est d'environ 1 000 m, une augmentation de la température de 1 K entraîne une hausse du niveau de la mer de 0,2 m : la dilatation de l'eau est responsable de 30 à 50 % de la hausse du niveau des eaux qui fait suite au réchauffement climatique !

#### ★ coefficient de compressibilité isotherme

Le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  d'un corps représente la capacité que ce corps a de se contracter suite à un changement de pression et vaut :

$$\chi_T = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T \quad \chi_T \text{ s'exprime en } \text{bar}^{-1}.$$

- ◇ Le fait de mettre le facteur  $\frac{1}{V}$  devant permet de parler en proportion et le signe – permet d'avoir un nombre positif.

Le coefficient de compressibilité isotherme de l'eau liquide vaut environ  $\alpha_{\text{eau}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ .

- ◇ Autrement dit, pour que le volume de l'eau change de 1 %, il faut une augmentation de pression de l'ordre de 200 bar : nous avons raison de considérer que l'eau est, en première approximation, incompressible.

### I.2.ii – intérêt

#### ★ exemple technique

- ◇ Les mesures de  $\alpha$  et  $\chi_T$  sont expérimentalement assez simples à faire puisqu'il s'agit « seulement » de mesures de  $P$ ,  $V$  et  $T$ .
- ◇ À partir de là nous pouvons remonter à l'équation d'état  $V(P,T)$  d'un fluide.

- ◇ Prenons par exemple un fluide tel que  $\alpha = \frac{1}{T}$  et  $\chi_T = \frac{1}{P}$ .
- ◇ Cherchons d'abord comment s'exprime la fonction **d'une seule variable**  $V_0(T)$  définie par :

$$V_0(T) = V(T, P_{\text{réf}}) \quad \text{où} \quad P_{\text{réf}} \text{ est une valeur arbitraire fixe de la pression.}$$

- ◇ Pour cela utilisons la définition de  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = \frac{1}{V_0(T)} \frac{dV_0(T)}{dT} = \frac{1}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dV_0(T)}{dT} = \frac{V_0(T)}{T}$$

- ◇ Il s'agit d'une équation différentielle à variables séparables assez aisée à intégrer :

$$\frac{dV_0}{V_0} = \frac{dT}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \ln \frac{V_0(T)}{V_{\text{réf}}} = \ln \frac{T}{T_{\text{réf}}} \quad \rightsquigarrow \quad V_0(T) = \frac{V_{\text{réf}}}{T_{\text{réf}}} \times T$$

- ◇ Comme  $V_0(T) = V(T, P_{\text{réf}})$ , nous pouvons dire que la constante  $\frac{V_{\text{réf}}}{T_{\text{réf}}}$  qui apparaît dans son expression n'est autre qu'une fonction de  $P_{\text{réf}}$ .

- ◇ Ainsi le volume s'exprime sous la forme  $V(T, P) = g(P) \times T$ .

- ◇ Pour trouver l'expression de  $g(P)$ , utilisons la définition de  $\chi_T$  :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T = -\frac{1}{g(P)T} \frac{dg(P)}{dP} T = -\frac{1}{P} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dg(P)}{dP} = -\frac{g(P)}{P}$$

- ◇ Cette équation différentielle se résout aussi très bien par séparation de variables :

$$\frac{dg}{g} = -\frac{dP}{P} \quad \rightsquigarrow \quad \ln \frac{g(P)}{g_{\text{réf}}} = -\ln \frac{P}{P_{\text{réf}}} \quad \rightsquigarrow \quad g(P) = -\frac{g_{\text{réf}} P_{\text{réf}}}{P}$$

- ◇ En regroupant le tout, nous obtenons finalement :

$$V = \frac{g_{\text{réf}} P_{\text{réf}}}{P} T = \frac{C^{\text{te}}}{P} T \quad \rightsquigarrow \quad P V = C^{\text{te}} T$$

- ◇ Il s'agit là d'un gaz parfait.

### ★ en pratique

- ◇ En pratique nous n'avons pas les expressions formelles de  $\alpha$  et  $\chi_T$  mais uniquement des tableaux de valeurs, nous ne pouvons donc pas faire les mêmes manipulations **formelles** que dans l'exemple précédent.
- ◇ Toutefois, l'idée reste la même : avec la connaissance de  $\alpha$  et  $\chi_T$ , fut-ce cette connaissance uniquement numérique, nous avons accès à l'équation d'état, *ie.* au comportement thermodynamique, du fluide.
- ◇ Au delà de son aspect artificiel, cet exemple a servi à montrer comment faire pour retrouver l'expression complète d'une fonction de plusieurs variables à partir de la connaissance de ses dérivées partielles :
  - ➔ intégrer les dérivées l'une après l'autre
  - ➔ identifier la constante d'intégration obtenue à la première étape à une fonction de la 2<sup>e</sup> variable

## I.3 – Fluide incompressible

### I.3.i – un cas plus qu'usuel

Un fluide est dit *incompressible* si sa masse volumique ne varie pas en fonction de la pression.

Un fluide est dit *indilatable* si sa masse volumique ne varie pas en fonction de la température.

◇ Nous admettrons la loi suivante :

Un fluide est incompressible si et seulement s'il est indilatable.

◇ En pratique, nous dirons toujours « incompressible » car c'est véritablement la propriété que nous utiliserons lorsque nous chercherons le champ de pression.

En première approximation, tous les liquides sont des fluides incompressibles.

◇ Et même si nous savons que l'eau **est** compressible  $\chi_T \simeq 5.10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ , si aucune précision n'est apportée dans un problème, nous considérerons *a priori* qu'elle ne l'est pas ou plutôt que les effets dus à sa compressibilité sont négligeables.

◇ En revanche les gaz sont très nettement compressibles ! Rappelons que pour un gaz parfait,  $\chi_T = \frac{1}{P}$  ce qui donne, à pression usuelle  $\chi_T = 1 \text{ bar}^{-1}$ .

### I.3.ii – une relation simple

Le champ de pression statique au sein d'un fluide incompressible (liquide) obéit à la relation :

$$P(z) + \rho g z = C^{\text{te}} \quad \text{où :}$$

→  $\rho$  est la masse volumique du fluide

→  $z$  est la cote sur la verticale ascendante

◇ La démonstration est simple : il suffit d'utiliser la relation fondamentale de la statique des fluides et d'intégrer en tenant compte du fait que, comme le fluide est incompressible,  $\rho(P) = \rho = C^{\text{te}}$ . Cela donne :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho g \quad \rightsquigarrow \quad P(z) = -\rho g z + C^{\text{te}} \quad \rightsquigarrow \quad P(z) + \rho g z = C^{\text{te}}$$

◇ Numériquement à une profondeur de 5 m, la pression vaut :

$$P(-5) + 1\,000 \times 9,8 \times (-5) = P(0) + 0 = 10^5 \quad \rightsquigarrow \quad P(-5) = 1,5 \text{ bar}$$

Dans de l'eau liquide, tous les 10 m (à peu près), la pression augmente de 1 bar.

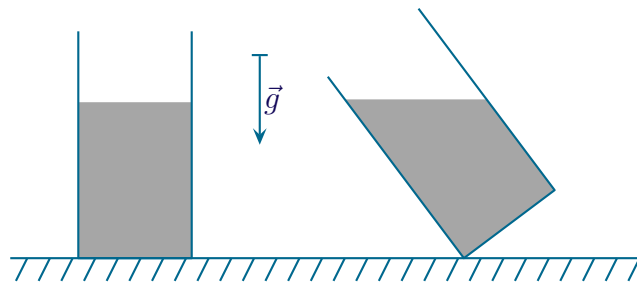
- ✧ Pour trouver la constante, nous avons dit que la pression **dans l'eau** à la surface était la même que la pression **dans l'air** au niveau de la surface.

Il n'y a pas de discontinuité de pression à l'interface de deux fluides à l'équilibre thermodynamique et au repos.

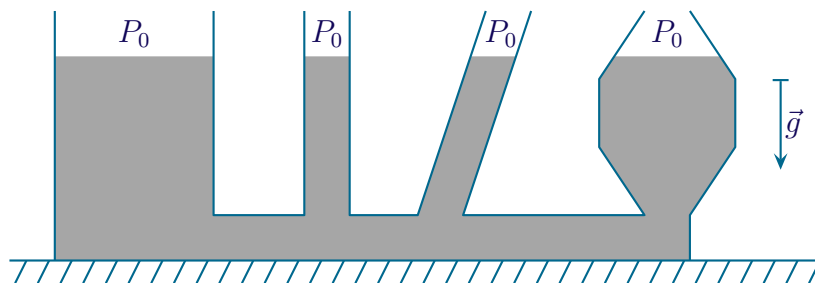
### I.3.iii – utilité

#### ★ surface d'un liquide

La surface d'un liquide au repos à l'air libre est un plan horizontal.



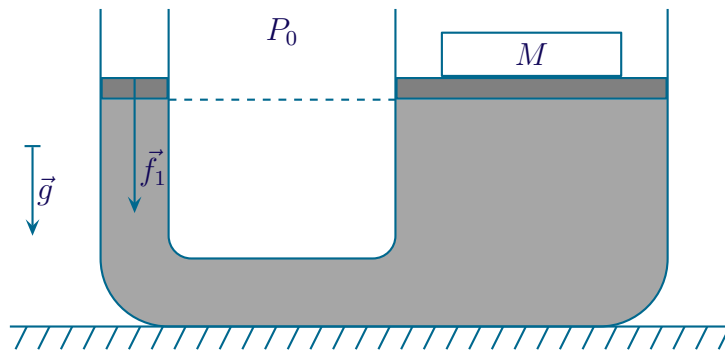
- ✧ En effet, sur des échelles humaines, la pression « au dessus » du liquide considéré est uniforme donc la pression juste à la surface du fluide est aussi uniforme (continuité de la pression).
- ✧ D'après le champ de pesanteur dans un fluide (compressible ou non), puisque la pression ne dépend que de  $z$ , si  $P = C^{\text{te}}$ , alors  $z = C^{\text{te}}$ .
- ✧ Cela implique notamment que quel que soit la forme d'un récipient, quand bien même celui-ci semblerait morcelé, si le liquide contenu n'est pas cloisonné par des parois, alors la surface libre est partout à la même hauteur.



- ✧ C'est ce qui est appelé communément l'effet de « vases communicant »

#### ★ presse hydraulique

- ✧ Considérons le dispositif ci-dessous.



- ◇ Un fluide est enfermé dans deux tubes communicants de section  $s$  et  $S \gg s$ .
- ◇ Cherchons quelle doit être la force minimale  $\vec{f}_1$  à exercer sur le piston dans le tube de section  $s$  pour soulever la masse  $M$  posée sur le piston du cylindre de droite.
- ◇ La projection des forces s'exerçant sur l'ensemble { piston + masse } de droite donne, dans le cas d'une accélération vers le haut :

$$-Mg + P(z_0)S - P_0S > 0 \quad \rightsquigarrow \quad P(z_0) > P_0 + \frac{Mg}{S}$$

- ◇ Or comme le fluide est statique (ou presque) nous pouvons dire que la pression  $P(z_0)$  qui s'exerce en dessous du piston de droite est la même que celle s'exerçant en dessous du piston de gauche puisqu'ils sont situés tous les deux à la même hauteur.
- ◇ En faisant un bilan sur le piston de masse nulle situé à gauche, nous obtenons :

$$-f_1 - P_0s + P(z_0)s = 0 \quad \rightsquigarrow \quad P(z_0) = P_0 + \frac{f_1}{s}$$

- ◇ En regroupant, cela donne :

$$\cancel{P_0} + \frac{f_1}{s} > \cancel{P_0} + \frac{Mg}{S} \quad \rightsquigarrow \quad f_1 > \frac{s}{S} Mg$$

- ◇ Nous pouvons donc voir qu'avec  $s \ll S$ , même avec de faibles forces il est possible de soulever des choses très lourdes.
- ◇ C'est le principe d'une presse hydraulique.
- ◇ Cet effet est analogue à celui du levier.

## I.4 – Atmosphère isotherme

### I.4.i – une pression qui varie ...

- ◇ Supposons que la température à l'intérieur de l'atmosphère soit uniforme, *ie.*  $T(z) = T_0$ , et cherchons le champ de pression dans l'atmosphère en la considérant comme un gaz parfait.
- ◇ La relation de la statique des fluides s'écrit toujours  $\frac{dP(z)}{dz} = -\rho g$  mais ici le fluide n'est **pas** incompressible. Il nous faut donc chercher la relation  $\rho(P)$ .
- ◇ Considérons un petit volume d'atmosphère  $dV$ .
- ◇ Par définition de la masse volumique, nous avons  $dm = \rho dV$  et donc :

$$dm = M dn \quad \text{avec} \quad dn = \frac{P dV}{RT} \quad \rightsquigarrow \quad \rho = \frac{dm}{dV} = \frac{M P dV}{RT dV} = \frac{M P}{RT}$$

- ◇ En injectant cette expression dans la relation fondamentale de la statique des fluides, nous obtenons :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\frac{M P(z)}{RT} g \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dP(z)}{dz} + \frac{Mg}{RT} P(z) = 0$$

- ◇ C'est une équation différentielle linéaire, du premier ordre, à coefficients constants dont la solution est :

$$P(z) = P_0 e^{-z/H} \quad \text{où} \quad H \stackrel{\text{not}}{=} \frac{RT}{Mg} \quad \text{et} \quad P_0 = P(0)$$

### I.4.ii – ... mais pas trop

- ◇  $H$  représente la distance caractéristique de variation de la pression.  
 ◇ À la hauteur  $z = 5H$ , la pression est pour ainsi dire nulle.  
 ◇ Numériquement, pour  $T = 273 \text{ K}$ ,  $H = 8,0 \text{ km}$ .  
 ◇ Ainsi pour des récipients de quelques dizaines de centimètres comme ceux que nous rencontrons usuellement, nous pouvons dire que la pression est uniforme.

Sur des distances de quelques mètres, la pression au sein d'un gaz est uniforme.

### I.4.iii – un facteur qui reviendra plus tard

La *densité particulaire volumique* notée  $n^*$  représente le nombre de molécules par unité de volume.  
 $n^*$  est en  $\text{m}^{-3}$ .

- ◇ Il est préférable de noter  $n^*$  et non  $n$  pour ne pas confondre avec la quantité de matière.  
 ◇ Cherchons la densité particulaire  $n^*$  dans une atmosphère isotherme.  
 ◇ Dans un petit volume  $dV$ , nous avons, par définition :

$$n^* = \frac{dN}{dV} = \mathcal{N}_A \frac{dn}{dV} = \frac{\mathcal{N}_A P}{RT}$$

- ◇ Et donc, en utilisant  $R = k_B \mathcal{N}_A$  et  $M = \mathcal{N}_A m$  :

$$\begin{aligned} n^* &= \underbrace{\frac{\mathcal{N}_A P_0}{RT}}_{\stackrel{\text{not}}{=} n_0} \exp\left(-\frac{Mg}{RT} z\right) = n_0^* \exp\left(-\frac{\cancel{\mathcal{N}_A} m g}{\cancel{\mathcal{N}_A} k_B T} z\right) \\ &= n_0^* \exp\left(-\frac{m g z}{k_B T}\right) = n_0^* \exp\left(-\frac{E_{pp}}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Dans un système où la température est uniforme, le nombre de molécules ayant l'énergie  $E$  est proportionnelle à  $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ , appelé *facteur de BOLTZMANN*.

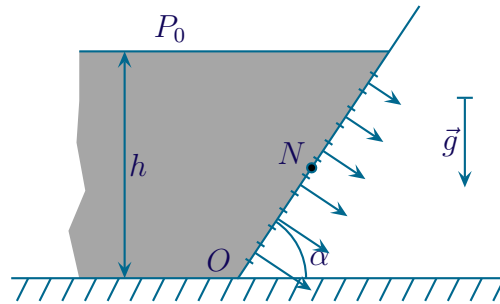
- ◇ C'est la raison pour laquelle les constantes de vitesse dans les réactions chimiques élémentaires sont proportionnelles à  $-e^{E/(k_B T)}$ .

## II – Théorème d'ARCHIMÈDE

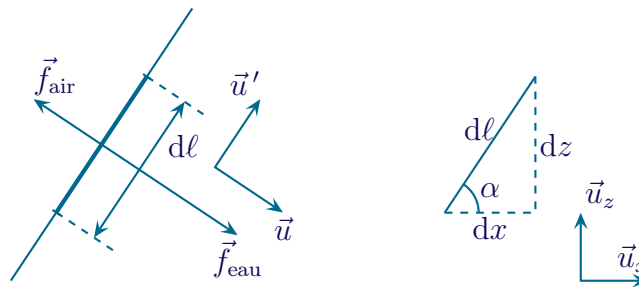
### II.1 – Forces exercées sur un barrage

#### II.1.i – résultante

- ◇ Considérons le barrage incliné et cherchons quelle est la résultante des forces pressantes de part et d'autre du barrage.



- ◇ Nous ne pouvons pas écrire que la force exercée par l'eau vaut  $P S$  où  $S$  serait la surface du barrage car la pression **n'est pas uniforme sous l'eau**.
- ◇ En revanche, pour chaque petite portion de surface suffisamment petite, là oui, nous pouvons écrire  $d\vec{f} = P dS \vec{n}$  avec  $\vec{n}$  un vecteur normal dirigé dans le bon sens.
- ◇ L'idée va donc être la suivante :
- découper par la pensée le barrage en plein de morceaux de surface
  - déterminer la résultantes des forces pressante sur chacun des petits morceaux
  - sommer toutes les contributions
- ◇ Regardons de près ce qu'il se passe au niveau de la paroi.



- ◇ Nous avons ainsi :

$$\vec{f}_{\text{air}} = -P_0 dS \vec{u} \quad \text{et} \quad \vec{f}_{\text{eau}} = P dS \vec{u} \quad \rightsquigarrow \quad d\vec{f} = (P - P_0) dS \vec{u}$$

- ◇ En notant  $a$  la largeur du barrage, nous avons  $ds = a d\ell$  et la relation fondamentale de la statique des fluides donne :

$$P(z) + \rho g z = P_0 + \rho g h \quad \rightsquigarrow \quad P(z) = P_0 + \rho g (h - z)$$

- ◇ Finalement la résultante totale donne :

$$\vec{R} = \int (P_0 + \rho g (h - z) - P_0) a d\ell \vec{u} = \int \rho g (h - z) a d\ell \vec{u}$$

- ◇ Pour pouvoir faire *techniquement* le calcul, nous devons tout exprimer avec la même variable de description.



✧ Ici nous allons choisir  $z$ . Cela donne  $d\ell = \frac{dz}{\sin \alpha}$  et :

$$\begin{aligned}\vec{R} &= \int_0^h \rho g (h-z) a \frac{dz}{\sin \alpha} \vec{u} = \left( \frac{\rho g a}{\sin \alpha} \right) \vec{u} \int_0^h (h-z) dz \\ &= \left( \frac{\rho g a}{\sin \alpha} \right) \vec{u} \left[ -\frac{(h-z)^2}{2} \right]_0^h = \frac{h^2}{2} \frac{\rho g a}{\sin \alpha} \vec{u}\end{aligned}$$

## II.1.ii – moment

✧ Cherchons le point d'application de la force, *ie.* le point  $C$  tel que :

$$\vec{\mathcal{M}}_O(\vec{f}) = \overrightarrow{OC} \wedge \vec{R}$$

✧ Pour déterminer le moment total des forces de pression, nous allons faire comme nous avons fait pour la résultante :

- ➔ découper par la pensée le barrage en plein de morceaux de surface
- ➔ déterminer le moments des forces pressante sur chacun des petits morceaux
- ➔ sommer toutes les moments

✧ Considérons un point  $N$  quelconque et cherchons  $d\mathcal{M}_O$  le moment par rapport à  $O$  des forces pressantes en  $N$ .

✧ Par définition, en notant  $\ell$  la distance  $ON$  :

$$d\vec{\mathcal{M}}_O = \overrightarrow{ON} \wedge (P(z) - P_0) dS \vec{u} = \ell \vec{u}' \wedge \rho g (h-z) a d\ell \vec{u} = \rho g \ell (h-z) a d\ell \vec{u}_y$$

✧ Et ainsi, en sommant toutes les contributions et en transformant tous les  $\ell$  en  $z$  :

$$\begin{aligned}d\vec{\mathcal{M}}_O &= \int \rho g \ell (h-z) a d\ell \vec{u}_y = \int_0^h \rho g \frac{z}{\sin \alpha} (h-z) a \frac{dz}{\sin \alpha} \vec{u}_y = \frac{\rho g a}{\sin^2 \alpha} \vec{u}_y \int_0^h z (h-z) dz \\ &= \frac{\rho g a}{\sin^2 \alpha} \vec{u}_y \int_0^h (h z - z^2) dz = \frac{\rho g a}{\sin^2 \alpha} \vec{u}_y \left( \frac{h^3}{2} - \frac{h^3}{3} \right) = \frac{\rho g a}{\sin^2 \alpha} \frac{h^3}{6} \vec{u}_y\end{aligned}$$

✧ En notant  $\overrightarrow{OC} = L \vec{u}'$ , nous avons donc :

$$\overrightarrow{OC} \wedge \vec{R} = L \vec{u}' \wedge \frac{h^2}{2} \frac{\rho g a}{\sin \alpha} \vec{u} = L \frac{h^2}{2} \frac{\rho g a}{\sin \alpha}$$

✧ Et par identification avec le résultat précédent, nous trouvons  $L = \frac{h}{3 \sin \alpha}$ , *ie.* du point de vue de la rotation, tout se passe comme si la totalité des forces pressantes s'exerçait en un point  $C$  situé au premier tiers de profondeur de l'eau.

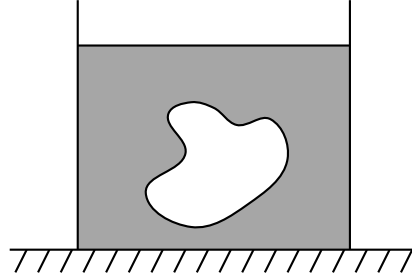
## II.2 – L'eurêka

### II.2.i – énoncé

Tout corps entièrement immergé dans un fluide au repos subit de la part de celui-ci une force verticale dirigée vers le haut d'intensité égale au poids du fluide remplacé.

Cette force est appelée *poussée d'ARCHIMÈDE*.

Le *fluide remplacé* est le fluide dont un objet a pris la place.



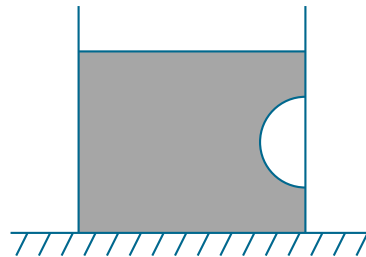
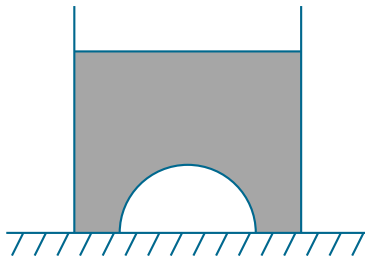
La poussée d'ARCHIMÈDE que subit par un corps de la part d'un fluide est la résultante des forces pressantes que le fluide exerce sur ce corps.

⊛ Autrement dit, dans la liste des forces de contact, il **ne faudra pas** compter à la fois les forces pressantes et la poussée d'ARCHIMÈDE.

### II.2.ii – restriction

⊛ Il faut que le corps soit **entièrement immergé**, *ie.* il doit avoir du fluide tout autour de lui.

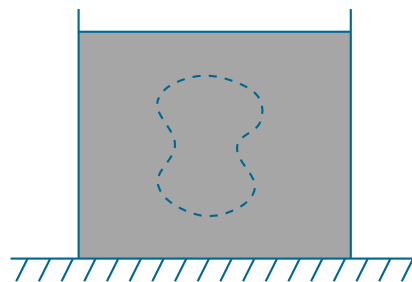
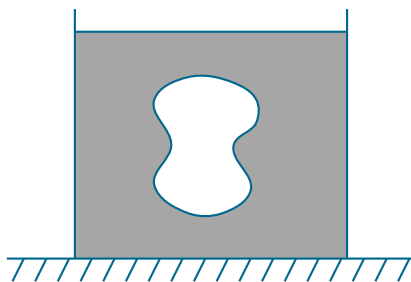
✧ Dans les deux cas suivants, le corps immergé ne subit pas la poussée d'ARCHIMÈDE car il n'est pas totalement entouré de liquide.



✧ De plus il faut que le fluide soit au repos, donc il faut que l'objet immergé soit **lui aussi** au repos.

### II.2.iii – démonstration

✧ Considérons un objet entièrement immergé et immobile et notons  $\vec{\Pi}$  la résultantes des forces pressantes exercées par le fluide.



✧ Faisons l'hypothèse que la force que le fluide exerce ne dépend pas de l'objet.

✧ C'est une hypothèse « naturelle » car la force exercée par un fluide immobile sur une surface  $dS$  vaut  $d\vec{f} = P dS \vec{n}$  avec  $\vec{n}$  un vecteur normal à la surface. Supposer que la force change suivant l'objet qui

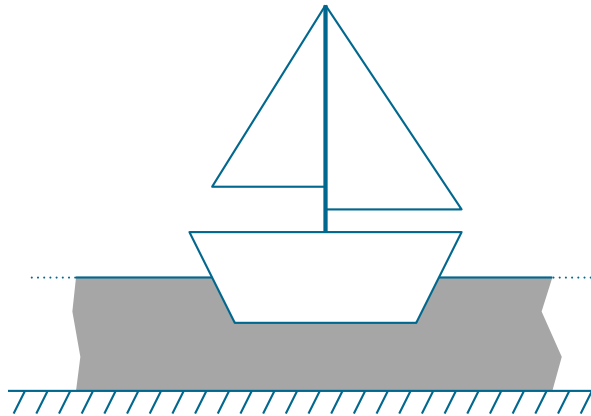
subit la force reviendrait à supposer que ce qui subit la force est capable de changer le champ de pression.

- ◇ Donc si la force ne dépend pas de l'objet, nous pouvons remplacer ce dernier par du fluide, le même que celui dans lequel il est plongé.
- ◇ Nous obtenons alors une portion de fluide :
  - subissant uniquement son poids  $\vec{P}_{\text{fr}}$  et la résultante  $\vec{\Pi}$
  - immobile
- ◇ Nous avons alors  $\vec{\Pi} + \vec{P}_{\text{fr}} = \vec{0}$  soit  $\vec{\Pi} = -\vec{P}_{\text{fr}}$ .
- ◇ Ce qui démontre l'expression de la poussée d'ARCHIMÈDE.

## II.2.iv – des restrictions peu restrictives

### ★ corps flottant

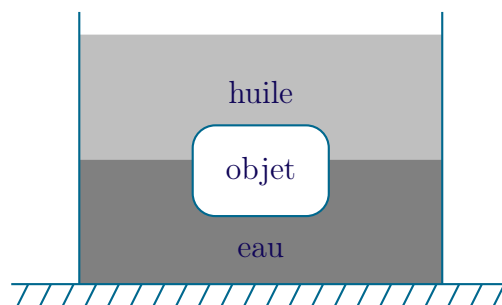
- ◇ En toute rigueur, un corps flottant en général et un bateau en particulier ne subit pas la poussée d'ARCHIMÈDE car il n'est pas entièrement immergé.



- ◇ Toutefois, en utilisant la même démonstration que ci-dessus, nous pouvons dire que le bateau subit effectivement la poussée d'ARCHIMÈDE à condition de compter, comme fluide remplacé, non seulement l'eau **mais aussi** l'air.
- ◇ Dans ces conditions, la « bonne » poussée d'ARCHIMÈDE que subit un bateau vaut :

$$\vec{\Pi} = -\vec{P}_{\text{air,rempl}} - \vec{P}_{\text{eau,rempl}} \simeq -\vec{P}_{\text{eau,rempl}}$$

- ◇ Dans le cas d'un corps flottant entre deux fluides de densités différentes, il faudrait prendre en compte les poids des deux liquides remplacés.



### ★ corps en mouvement

- ◇ L'expression de la poussée d'ARCHIMÈDE n'est valable que pour les fluides au repos **donc** lorsque les objets immergés sont immobiles.

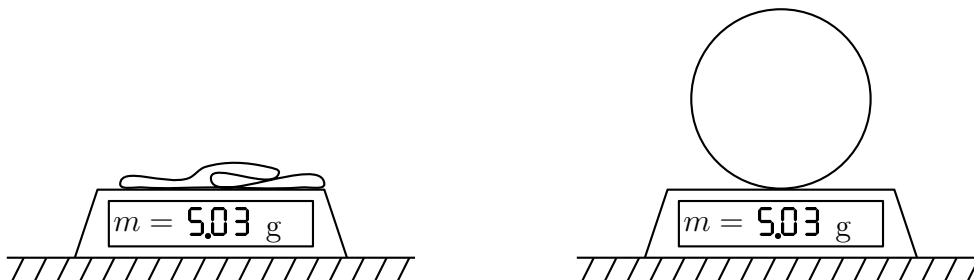
- ◇ Or les bateaux avancent et nous disons malgré tout qu'ils flottent grâce à la poussée d'ARCHIMÈDE.
- ◇ En fait, tant que la vitesse de l'objet par rapport au fluide n'est pas trop grande, nous pouvons décomposer la force qu'un fluide exerce sur un objet en :
  - une poussée d'ARCHIMÈDE
  - une force de frottement linéaire
- ◇ Lorsque la vitesse de l'objet par rapport au fluide devient trop grande, nous dirons plutôt que l'objet subit :
  - une force de traînée (frottement) opposée à la vitesse de l'objet par rapport au fluide
  - une portance, force orthogonale à la traînée
- ◇ C'est cette portance qui est responsable :
  - du vol des avions
  - du ski nautique
  - de l'hydroptère (le bateau qui se soulève quand il va vite)

## II.3 – Exemples

### II.3.i – la pesée de l'air

#### ★ expérience

- ◇ Il est tentant de vouloir peser de l'air en l'emprisonnant dans un ballon.
- ◇ L'expérience est toutefois décevante.



#### ★ interprétation

#### 🕒 1<sup>re</sup> expérience

- ◇ Un bilan de forces sur le ballon dégonflé (donc de volume quasi nul) donne :

$$\vec{P} + \vec{f}_{\text{balance}} = \vec{0} \quad \rightsquigarrow \quad m g = f_{\text{bal},1}$$

#### 🕒 2<sup>e</sup> expérience

- ◇ Le ballon est tout juste gonflé.
- ◇ Faisons un nouveau bilan de force sur le ballon gonflé : il y a en plus le poids de l'air contenu ainsi que la poussée d'ARCHIMÈDE.

$$\vec{P} + \vec{P}_{\text{air}} + \vec{f}_{\text{balance},2} + \vec{\Pi} = \vec{0}$$

- ◇ Or la poussée d'ARCHIMÈDE vaut exactement l'opposé du poids de l'air remplacé qui n'est autre que l'air qui a été introduit dans le ballon.
- ◇ Autrement dit :

$$\vec{P}_{\text{air}} = -\vec{\Pi} \quad \rightsquigarrow \quad m g = f_{\text{bal},2} = f_{\text{bal},1}$$

✧ Il n'est pas possible de mesurer le poids de l'air avec cette méthode.

### 🌀 en surgonflant

✧ En surgonflant le ballon, il devrait être possible de mesurer des différences de masses.

✧ Imaginons que  $\Delta m = 1,0$  g. À quelle pression a-t-il fallu gonfler le ballon ?

✧ En supposant que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits, nous avons :

$$\Delta m = n M - n_{\text{remp}} M = \frac{(P - P_0) V M}{R T} = \Delta m \quad \rightsquigarrow \quad \Delta P = \frac{\Delta m}{M} \frac{R T}{V}$$

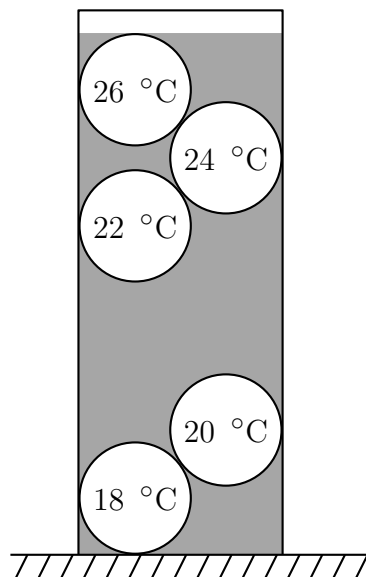
✧ Pour un ballon de rayon 15 cm, nous trouvons  $\Delta P = 0,6$  bar, ce qui est déjà un bon surgonflage.

## II.3.ii – mouvement dans une colonne d'eau

### ★ thermomètre de GALILÉE

✧ Il s'agit d'un petit dispositif permettant de repérer la température.

✧ Des petites boules marquées sont plongées dans une enceinte scellée. La température de la pièce vaut le numéro indiqué par la plus basse des boules en hauteur.



✧ En se dilatant suite aux variations de température, la poussée d'ARCHIMÈDE que subit chacune des boules varie.

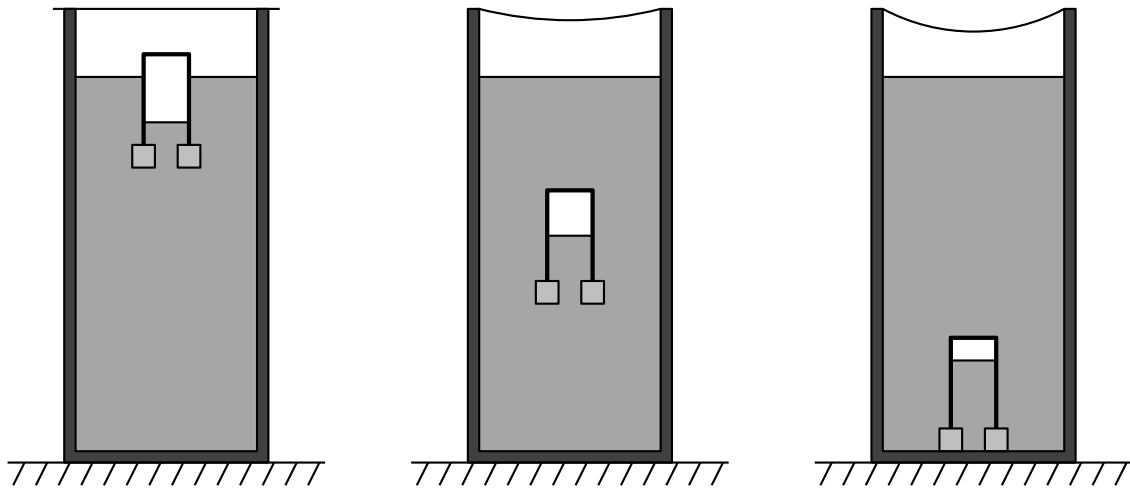
✧ Par un choix judicieux des masses des boules, à quelques degrés près, une boule peut flotter ou couler.

✧ Il suffit de mettre les bonnes valeurs des températures sur les bonnes boules.

### ★ instabilité du ludion

✧ Le ludion est un petit objet déformable flottant enfermée dans une enceinte remplie de liquide.

✧ En appuyant sur le haut déformable du récipient, le ludion se met à couler. En relâchant, il remonte.

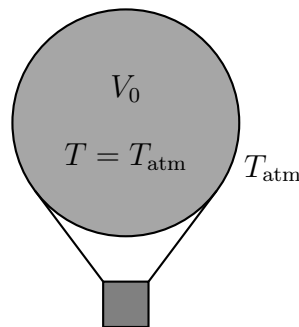


- ◇ Appuyer sur le haut de l'enceinte augmente la pression au sein du fluide.
- ◇ Comme le ludion est déformable, une augmentation de pression implique une diminution de volume **donc** une diminution de la poussée d'ARCHIMÈDE, il se met à couler.
- ◇ Plus le ludion coule, plus la pression augmente, plus il diminue de volume, plus la poussée d'ARCHIMÈDE qu'il subit diminue aussi.
- ◇ En relâchant en haut, la pression diminue, le ludion regonfle un peu, suffisamment pour remonter un peu, ce qui augmente alors son volume, puis la poussée qu'il subit ...

### II.3.iii – aérostats

#### ★ ballon stratosphérique

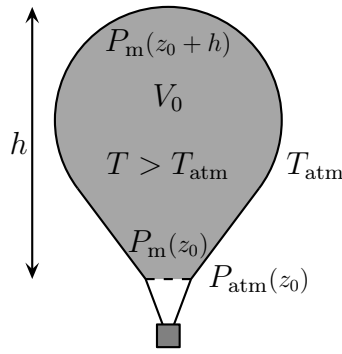
- ◇ Le ballon stratosphérique est un ballon de volume **fixe** permettant d'élever des charges pas trop lourde.



- ◇ Le ballon est gonflé à l'hélium de telle sorte que la masse du gaz emprisonné soit inférieure à la masse d'air remplacé et qu'ainsi la poussée d'ARCHIMÈDE puisse soulever non seulement le ballon mais aussi une charge utile.
- ◇ Plus le ballon monte, plus la densité d'air est faible *ie.* moins la poussée d'ARCHIMÈDE est grande.
- ◇ Arrivée à une certaine limite, il n'est plus possible pour le ballon de monter : il faut lâcher du lest.
- ◇ Comme il n'est pas question de larguer la charge utile, un petit dispositif permet de laisser l'hélium s'échapper, le ballon peut alors monter un peu plus haut.

#### ★ montgolfière

- ◇ La montgolfière est une enveloppe ouverte contenant de l'air chauffé.



- ✧ L'air à l'intérieur étant chaud, sa densité est plus faible que l'air environnant donc sa masse (et son poids) total est plus faible que la masse d'air remplacée (donc de la poussée d'ARCHIMÈDE).
- ✧ Si la différence entre le poids de l'air dans la montgolfière et la poussée d'ARCHIMÈDE est suffisamment grande, alors la montgolfière peut s'élever.
- ✧ Notons que si les pressions sont identiques entre l'atmosphère et l'intérieur du ballon au niveau de l'ouverture, la pression de l'air contenu dans le ballon à son sommet est plus élevée que celle de l'air environnant.
- ✧ En effet, en supposant que l'atmosphère et l'air dans le ballon soient tous de température homogène (resp.  $T_{\text{atm}}$  et  $T_{\text{bal}}$ ), alors la pression varie en  $e^{-z/H(T)}$  où  $H = \frac{RT}{mg}$  est la distance caractéristique de variation de pression.
- ✧ La pression variant sur de plus grandes distance quand  $T$  est grand, cela confirme bien que la pression dans le ballon est plus grande **bien qu'il y ait moins d'air**.

# Statique des fluides

## Au niveau du cours

### ★ Les définitions

- ◇ Sont à savoir :
  - champ de pression, particule de fluide, échelle mésoscopique
  - coefficients de dilatation isobare, de compressibilité isotherme
  - densité particulaire
  - fluide remplacé

### ★ Les grandeurs

- ◇ Connaître les valeurs de la dilatation isobare et de la compressibilité de l'eau liquide dans des conditions usuelles

### ★ Les lois

- ◇ Connaître :
  - la relation fondamentale de la statique des fluides
  - le champ de pression dans un liquide incompressible
  - savoir dessiner la surface libre d'un liquide au repos
  - l'expression du facteur de Boltzmann
  - la poussée d'ARCHIMÈDE et ses conditions d'application

### ★ la phénoménologie

- ◇ Connaître :
  - l'évolution de la pression en fonction de l'altitude
  - le principe de la presse hydraulique
  - le champ de pression dans un gaz peu étendu

### ★ les exemples fondamentaux

- ◇ Savoir :
  - refaire la démonstration de la relation de la statique des fluides
  - retrouver l'expression de la pression dans une atmosphère isotherme

## Au niveau des savoir-faire

### ★ petits gestes

- ◇ Il faut connaître et savoir utiliser la méthode permettant de calculer la résultante des forces pressantes qui s'exercent sur un barrage.

### ★ exercices classiques

- ◇ Savoir trouver la résultante des forces qui s'exercent sur un barrage.



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Champ de pression dans un fluide</b>	<b>1</b>
I-1	Relation fondamentale de la statique des fluide . . . . .	1
I-1.i	phénoménologie . . . . .	1
I-1.ii	le fluide considéré . . . . .	1
	rappel . . . . .	1
	situation étudiée . . . . .	2
	système utilisé pour le raisonnement . . . . .	2
I-1.iii	... subit deux types de forces . . . . .	3
I-1.iv	... qui se compensent à l'équilibre . . . . .	3
	la loi . . . . .	3
	projection sur $\vec{u}_x$ . . . . .	3
	projection sur $\vec{u}_y$ . . . . .	3
	projection sur $\vec{u}_z$ . . . . .	4
	la relation fondamentale . . . . .	4
I-1.v	morale . . . . .	4
	interprétation de la relation . . . . .	4
	2 <sup>e</sup> intérêt de la démonstration . . . . .	4
I-2	Coefficients thermoélastiques . . . . .	5
I-2.i	deux coefficients . . . . .	5
	à ne pas oublier . . . . .	5
	coefficient de dilatation isobare . . . . .	5
	coefficient de compressibilité isotherme . . . . .	5
I-2.ii	intérêt . . . . .	5
	exemple technique . . . . .	5
	en pratique . . . . .	6
I-3	Fluide incompressible . . . . .	6
I-3.i	un cas plus qu'usuel . . . . .	7
I-3.ii	une relation simple . . . . .	7
I-3.iii	utilité . . . . .	8
	surface d'un liquide . . . . .	8
	presse hydraulique . . . . .	8
I-4	Atmosphère isotherme . . . . .	9
I-4.i	une pression qui varie . . . . .	9
I-4.ii	... mais pas trop . . . . .	10
I-4.iii	un facteur qui reviendra plus tard . . . . .	10
<b>II</b>	<b>Théorème d'ARCHIMÈDE</b>	<b>11</b>
II-1	Forces exercées sur un barrage . . . . .	11
II-1.i	résultante . . . . .	11
II-1.ii	moment . . . . .	12
II-2	L'eurêka . . . . .	12
II-2.i	énoncé . . . . .	12
II-2.ii	restriction . . . . .	13
II-2.iii	démonstration . . . . .	13
II-2.iv	des restrictions peu restrictives . . . . .	14
	corps flottant . . . . .	14
	corps en mouvement . . . . .	14
II-3	Exemples . . . . .	15

---

II.3.i	la pesée de l'air . . . . .	15
	expérience . . . . .	15
	interprétation . . . . .	15
II.3.ii	mouvement dans une colonne d'eau . . . . .	16
	thermomètre de GALILÉE . . . . .	16
	instabilité du ludion . . . . .	16
II.3.iii	aérostats . . . . .	17
	ballon stratosphérique . . . . .	17
	montgolfière . . . . .	17

# Thermodynamique

## Chapitre 3

### Autour du premier principe

# Autour du premier principe

L'objectif de ce chapitre est de faire les premiers pas en thermodynamique. Cela signifie qu'il va falloir apprendre à décrire une évolution en thermodynamique, analyser un problème en thermodynamique, et, bien sûr, apprendre et utiliser quelques lois de la thermodynamique. Ce n'est ni plus ni moins que ce qui a été fait en mécanique pour laquelle la description d'une évolution correspondait à la cinématique et les lois étaient le PFD.

La première des grandes lois de la thermodynamique que nous allons étudier dans ce chapitre s'appelle « le premier principe ». Nous verrons tout d'abord comment l'utiliser dans le cas d'évolution globale entre un début et une fin. Ensuite, dans une deuxième partie, nous nous intéresserons à ce que permet de faire le premier principe lorsque nous regardons une évolution pas à pas, *ie.* à l'échelle d'une évolution infinitésimale. Enfin, dans une dernière partie, nous verrons comment le premier principe permet d'introduire une nouvelle grandeur, l'enthalpie, très utile dans certaines situations.

Bien que de nombreux nouveaux mots de vocabulaire apparaîtront, il ne faudra pas oublier que :

- les idées qu'il y a derrière sont souvent simples et que l'utilisation du vocabulaire permet surtout une augmentation significative de la rigueur d'utilisation des lois
- tout ce qui a été fait avant, **notamment en mécanique** non seulement reste vrai mais en plus pourra être utilisé, surtout tout ce qui concerne l'aspect énergétique

## I – Vision globale du premier principe

### I.1 – Phénoménologie

- ◇ Commençons par fixer les idées en signalant quelques situations courantes et simples dans lesquelles se mélangent des aspects mécaniques et thermiques.
- ◇ Il faudra toujours avoir ces exemples en tête avant d'utiliser de lois qui paraîtront logiques.

#### I.1.i – transformer du chaud en mouvement

- ◇ Comment faire pour transformer ce que nous appelons vulgairement du « chaud » en mouvement ?
- ◇ C'est très simple : il suffit d'aller dans la cuisine, de prendre une cocotte-minute avec de l'eau liquide dedans. Fermons-la et mettons-la sur une plaque électrique.
- ◇ Au bout d'un certain temps, l'eau à l'intérieur va se mettre à bouillir tout en faisant augmenter la pression à l'intérieur.
- ◇ Lorsque la pression est suffisamment élevée, de la vapeur d'eau se met à s'échapper de la soupape de sécurité : elle tourne !

Il est possible de créer du mouvement à partir d'une élévation de température.

#### I.1.ii – transformer du mouvement en chaud ou en froid

- ◇ Posons-nous la question inverse : est-il possible d'élever la température à partir d'un mouvement ?
- ◇ Pour nos latitudes, la réponse est évidente : oui ! Quand nous avons froid, nous nous frottons les mains pour nous « réchauffer ».
- ◇ Cela dit, il y a beaucoup d'autres exemples : quand nous gonflons les pneus d'un vélo, l'embout devient très chaud, limite brûlant.
- ◇ Et même lorsque pour passer le temps nous tordons un trombone, sa température s'élève.

Il est possible d'élever la température à partir d'un mouvement.

- ◇ Et est-ce qu'il est possible de faire du froid à partir d'un mouvement ? Eh bien oui !
- ◇ Le matin, avec les petites vaporisateur sous pression (laque, déodorant ou dégivrant pour la voiture), une utilisation prolongée diminue plus que très sensiblement la température du contenant.

Il est possible de diminuer la température à partir d'un mouvement.

### I.1.iii – chauffer sans chauffer

- ◇ Regardons de plus près les effets thermiques et notamment cherchons à savoir s'il est possible de chauffer quelque chose, *ie.* de le mettre sur une plaque chauffante, sans que celui-ci ne chauffe *ie.* ne voit sa température augmenter ?
- ◇ Eh oui, c'est possible, avec un phénomène tout simple : l'ébullition.
- ◇ Lorsque nous faisons cuire des pâtes, à partir du moment où l'eau se met à bouillir, sa température reste constante !

Chauffer un corps n'implique pas une élévation de température.

### I.1.iv – première morale

- ◇ Il va falloir faire très attention au vocabulaire et notamment à celui de « chauffage » et de « chaleur » car ils sont ambigus.
- ◇ Dans le langage courant, le « chauffage » a deux significations :
  - le fait de d'être en contact avec quelque chose de chaud
  - le fait de voir une température augmenter
- ◇ Or, comme les exemples le prouvent, ces deux aspects sont physiquement indépendants !
- ◇ Parler de chauffage créera donc inévitablement des confusions.

## I.2 – Principe de conservation

Le *principe de conservation* est l'autre nom du « premier principe ».

### I.2.i – une des lois les plus fondamentales de la physique

**L'énergie ne peut pas être créée !**

Il est possible de changer la forme de l'énergie (cinétique, potentielle, électrique, ...), il est possible d'échanger de l'énergie, mais il n'est pas possible ni de créer de l'énergie ni de la détruire.

- ✧ C'est vraiment une des lois les fortes et les plus importantes de la physique car elle provient (*ie.* elle peut être démontrée) d'une autre loi tout aussi importante : le fait que les lois de la physique ne changent pas au cours du temps (les lois physique étaient les même il y a 10 milliards d'année qu'aujourd'hui).

### I.2.ii – version très édulcorée du premier principe

Un système est dit *fermé* lorsque la matière qui le constitue ne change pas.

- ✧ Nous avons toujours étudié des systèmes fermés en mécanique !
- ✧ En fait il faudra juste faire attention lorsqu'il y aura des dispositifs permettant des échanges de bien suivre précisément toute la matière du début à la fin.
- ✧ Le premier principe peut s'énoncer de la manière suivante.

Soit un système fermé quelconque :

- son énergie totale se répartit en deux formes : son énergie mécanique  $E_m$  et son énergie interne noté  $U$
- il existe deux modes de transfert énergétique : le travail  $W$  fourni par des forces extérieures non conservatives lors d'un mouvement et les transferts thermiques notés  $Q$  reçus par simple contact.

$$\Delta E = W + Q \quad \Delta(E_m + U) = W + Q$$

Un système est dit *isolé* lorsqu'il ne reçoit aucune énergie. Nous pouvons écrire, pour un système isolé :

$$W = 0 \quad \text{et} \quad Q = 0$$

☕ *Remarque* : il n'y a pas de systèmes dits « pseudo-isolés » en thermodynamique.

### I.2.iii – première lecture

- ✧ Ça n'a l'air de rien, mais ce principe est extrêmement puissant.
- ✧ Comparons ce principe au théorème bien connu de mécanique : le théorème de l'énergie mécanique.
- ✧ Appliquons ces deux théorèmes à un même système pour une même évolution. Par exemple pour les mains que nous nous frictionnons.

$$\Delta E_m = W_{\text{ext,nc}} + W_{\text{int,nc}} \quad \text{et} \quad \Delta E_m + \Delta U = W + Q = W_{\text{ext,nc}} + Q$$

- ✧ Nous pouvons constater que l'approche thermodynamique permet de ne **pas** s'occuper du travail fourni par les interactions intérieures.
- ✧ Nous savons déjà bien ce qu'est  $W_{\text{ext,nc}}$ , il reste à préciser ce qu'est  $Q$ .

### I.2.iv – les transferts thermiques

## ★ les différents types

Un *transfert thermique* est un apport énergétique sans mouvement visible, *ie.* qui se fait directement au niveau microscopique.

- ◇ Il existe deux modes de transfert thermique : par rayonnement et par conduction.
- ◇ Le rayonnement est une transmission d'énergie par des radiations électromagnétiques notamment la lumière visible :
  - c'est elle qui fait que nous avons « chaud » sur la plage en été
  - c'est elle qui permet de cuire au barbecue
  - c'est elle qui permet de « chauffer » dans le micro-onde, *ie.* d'élever la température
- ◇ Nous n'étudierons pas les transferts thermiques par rayonnement, nous nous contenterons du transfert thermique par conduction.
- ◇ La conduction, c'est tout simplement lorsque deux corps sont en contact et qu'ils s'échangent de l'énergie : c'est un radiateur, une plaque chauffante, c'est le glaçon dans l'eau, ...
- ◇ Quelques fois la *convection* est aussi considéré comme un transfert thermique. Il s'agit en fait de remplacer quelque chose par **autre chose** ayant une température différente, comme lorsque nous ouvrons la fenêtre parce qu'il fait trop chaud. Pour ce que nous étudierons, à savoir des systèmes fermés, cela n'aura aucun sens : dans un tel cas, si nous ouvrons la fenêtre, le système sort par la fenêtre et ... c'est tout !

## ★ phénoménologie de la conduction

Il y a *transfert thermique par conduction* lorsque deux corps s'échangent de l'énergie par contact direct, de proche en proche, sans mouvement visible.

- ◇ Lorsque deux corps de température différentes sont en contact :
  - il y a des échanges thermiques entre les deux
  - les échanges thermiques sont lents
  - l'énergie va du chaud vers le froid
  - au bout d'un certain temps, les températures s'égalisent

Un corps est dit *chaud* par opposition à un autre corps *froid*. Le chaud est celui dont la température est la plus élevée, le froid celui dont la température est la plus basse.

- ◇ Il pourra nous arriver de parler d'un corps chaud à 0°C !

Il est possible d'interdire les transferts thermiques à l'aide de parois adaptées.

Pour qu'un dispositif soit *thermiquement isolé*, il faut que ses parois soient *athermanes*.  
A *contrario* des parois *diathermanes* laissent passer les transferts thermiques.

- ◇ Exemple de parois athermanes : la laine de verre, la laine, le polystyrène, l'amiante, ...
- ◇ Exemple de parois diathermanes : le métal.

Des parois athermanes sont dites aussi *calorifugées*.

### ★ équilibre thermique

Deux corps sont à *l'équilibre thermique* s'ils ont la même température.



s'il y a obligatoirement des transferts thermiques entre corps de température différentes, cela ne signifie pas forcément qu'il n'y en a pas entre des corps de même température. Exemple d'un mélange eau – glace que l'on chauffe : la température des deux phases reste constante (égale à 0 °C) et pourtant il y a des transferts thermiques puisque la glace fond.

#### PRINCIPE 0 DE LA THERMODYNAMIQUE

Deux corps en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre entre eux.

- ◇ Il peut paraître étrange qu'il faille un principe (donc quelque chose de non démontrable) pour dire que si  $T_1 = T_3$  et  $T_2 = T_3$  alors  $T_1 = T_2$ , mais c'est bel et bien parce que le principe 0 est le principe zéro que le concept de température peut exister !

## I.3 – Utiliser le premier principe

### I.3.i – décrire un système thermodynamique

Lorsqu'un système évolue dans le temps, l'ensemble des phénomènes qui se déroulent pour ce système est appelé *transformation*.

- ◇ Cela paraît naïf à dire, mais lors d'une transformation, il faut pouvoir dire ce qui se passe, *ie.* décrire les choses qui évoluent.
- ◇ En mécanique, il y avait la position qui évoluait, les grandeurs de description étaient toujours des grandeurs de position.
- ◇ Mais en thermodynamique, en plus de la position, quelles sont les grandeurs intéressantes, celles qui vont permettre de *décrire* le système ?

### ★ température

La température est notée  $T$  et est comptée en kelvin (K) :

$$T \text{ (K)} = T \text{ (°C)} + 273,15$$

- ◇ La température est **un** des marqueurs énergétiques, n'oublions pas les autres : la position (avec l'énergie potentielle), la vitesse (avec l'énergie cinétique), la phase d'un corps ...

La température est une grandeur intensive.



## ★ pression

La *pression* est notée  $P$ , se mesure en pascal (Pa) et est telle que la force qu'un corps exerce sur un autre s'écrit :

$$\vec{F} = +P S \vec{u}_{\text{sortant}}$$

où  $\vec{u}_{\text{sortant}}$  est le vecteur unitaire normal à la surface de séparation sortant de celui qui exerce la force.

- ◇ Remarquons que les forces de pression sont des forces considérables!
- ◇ La force est de près de  $10 \text{ N.cm}^{-2}$  à une pression de 1 bar.

## ★ volume

Le volume est noté  $V$  et se mesure en  $m^3$ .

Le volume est une grandeur extensive.

## ★ système thermoélastique

Un système *thermoélastique* est un système dont le comportement thermodynamique est entièrement décrit par la donnée de la pression, de la température et de son volume.

L'*équation d'état*, ou la *fonction d'état* d'un corps est la loi phénoménologique qui décrit le comportement d'un corps.

Pour un système thermoélastique, l'équation d'état relie les grandeurs  $P$ ,  $V$  et  $T$ .

- ◇ L'équation d'état d'un corps n'est ni plus ni moins que le  $U = RI$  d'un résistor ou le  $u(t) = L \frac{di(t)}{dt}$  d'une bobine idéale, ...

## I.3.ii – analyse physique d'un problème thermodynamique

- ◇ Il faut commencer par décrire le point de départ :
  - bien distinguer les différentes parties
  - décrire la masse, la température, la pression, ... toutes les grandeurs pouvant visiblement évoluer
- ◇ Ensuite il faut décrire la fin avec le même processus :
  - reprendre sous partie par sous partie
  - décrire ce que nous savons de la fin (les contraintes)
- ◇ Enfin, décrire ce qui se passe au milieu, lors de la transformation.
- ◇ Exemple : un morceau de cuivre est plongé dans de l'eau :

eau : $m_1, T_1$ cuivre : $m_2, T_2$	$\xrightarrow[\text{adiabatique?}]{\begin{matrix} \Delta U = ? \\ Q = ?, W = ? \end{matrix}}$	eau : $m_1$ à $T_f$ cuivre : $m_2$ à $T_f$
---	---	---

## I.4 – Application aux liquides et solides

### I.4.i – ce sont des phases condensées

#### ★ équation d'état

Les *phases condensées* sont les liquides et les solides.

- ◇ D'un point de vue phénoménologique, nous pouvons dire que les liquides et les solides ont un volume propre et n'en changent pas.

Sauf indication contraire, l'effet de dilatation sera négligé pour les phases condensées.

Leur équation d'état s'écrit donc

$$\rho = C^{\text{te}} \quad \text{où :}$$

$\rho$  est la masse volumique du corps considéré.

- ◇ Maintenant que nous avons l'équation d'état des phases condensées, il nous reste à décrire ce que vaut leur énergie interne.

#### ★ énergie interne

En première approximation, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  d'une phase condensée lors d'une transformation s'écrit :

$$\Delta U = C \Delta T \quad \text{où :}$$

$C$  est la *capacité thermique* du corps considéré en  $\text{J.K}^{-1}$ .



il ne faut pas de changement de phase !

- ◇ La capacité thermique d'un corps représente l'énergie qu'il faut fournir à un corps pour changer sa température.
- ◇ Plus un corps a une capacité thermique élevée, plus il est difficile d'augmenter (ou de diminuer) sa température.

La capacité thermique est une grandeur extensive.

- ◇ Cela paraît logique : 2 kg d'eau demandera deux fois plus d'énergie qu'un seul kg pour voir sa température augmenter !

La *capacité thermiques massique*  $c$  d'une phase condensée se mesure en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  et est telle que

$$C = c m \quad \text{où :}$$

$m$  est la masse de la phase condensée.

La capacité thermique masse de l'eau liquide vaut  $c_\ell = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

- ◇ Quelques exemples de valeurs :

- eau liquide :  $c_\ell = 1,0 \text{ cal.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$
- eau solide (glace) :  $c_s = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- paraffine solide :  $c = 2,9 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- fer :  $c = 0,45 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- mercure liquide :  $c = 0,14 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

◇ Nous pouvons constater que l'eau est un très bon réservoir énergétique !

La *capacité thermique molaire*  $C_m$  d'une phase condensée se mesure en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  est telle que

$$C = C_m n \quad \text{où :}$$

$n$  est la quantité de matière de la phase condensée.

Les capacités thermiques massique et molaires sont reliées par  $c M = C_m$  où  $M$  est la masse molaire.

#### LOI DE DULONG ET PETIT

Pour les solides, la capacité thermique molaire vaut à peu près  $C_m = 6 \times \frac{1}{2} R$  où  $R$  est la constante des gaz parfait.

- ◇ Nous verrons plus tard pourquoi retenir cette capacité sous la forme  $6 \times \frac{1}{2} R$ .
- ◇ Par exemple pour le fer de masse molaire  $M = 56 \text{ g.mol}^{-1}$  :
- valeur tabulée :  $C_m = M c = 25,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
  - valeur loi de DULONG et PETIT :  $C_m = 3 R = 24,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

#### ★ description

◇ Finalement, nous pouvons résumer tout cela de la manière suivante.

La quantité d'une phase condensée est caractérisée par  $m$  ou  $n$ .

L'état d'une phase condensée est essentiellement caractérisée par sa température  $T$ .

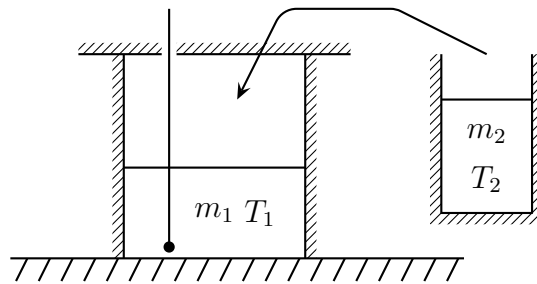
Le comportement thermique d'une phase condensée est caractérisée par  $C = m c = n C_m$ .

### I.4.ii – transfert thermique sans travail

◇ Faisons un peu de calorimétrie, qui est la science qui étudie les échanges énergétiques.

#### ★ dispositif – expérience

- ◇ Considérons un calorimètre dans lequel il y a une masse  $m_1 = 300 \text{ g}$  d'eau liquide à une température  $T_1 = 15^\circ\text{C}$ . Ajoutons-y une masse  $m_2 = 250 \text{ g}$  d'eau liquide à  $T_2 = 60^\circ\text{C}$ .
- ◇ Quelle doit-être la température finale ?



Un *calorimètre* est un récipient dont les parois sont thermiquement isolées.

- ◇ En fait c'est comme une bouteille thermos, sauf que le récipient n'est pas hermétiquement fermé :
  - dans une bouteille thermos, le volume est constant
  - dans un calorimètre, la pression est constante

Les échanges thermiques à l'intérieur du calorimètre se font à pression constante.

- ◇ Décrivons ce qui se passe en commençant par l'état initial et l'état final pour lequel nous savons qu'il y aura équilibre thermique.
- ◇ Ici il n'y a pas de changement d'état ni de variation de volume, la seule grandeur pertinente est donc la température.

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{eau ① : } m_1 \text{ à } T_1 \\ \text{eau ② : } m_2 \text{ à } T_2 \\ \hline \end{array}
 \xrightarrow{Q=0, W=0}
 \begin{array}{|c|} \hline \text{eau : } m_1 + m_2 \text{ à } T_f \\ \hline \end{array}$$

- ◇ Regardons la transformation :
  - au début et à la fin, toute l'eau est au repos donc  $\Delta E_c = 0$
  - au début et à la fin, tout l'eau est au même niveau donc  $\Delta E_p = 0$
  - il reste  $\Delta E = \Delta U$
  - il n'y a rien qui bouge au niveau macroscopique donc  $W = 0$
  - le calorimètre est fait pour interdire les transferts thermique donc  $Q = 0$
- ◇ Finalement, pour cette transformation de ce système  $\Delta U = 0$
- ◇ Reste maintenant à relier  $\Delta U$  à la transformation.

L'énergie interne est une grandeur extensive.

- ◇ Nous pouvons donc écrire  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$  où  $\Delta U_1$  et  $\Delta U_2$  sont les variations d'énergie interne des masses  $m_1$  et  $m_2$  d'eau.
- ◇ Comme l'eau est une phase condensée, cela donne :

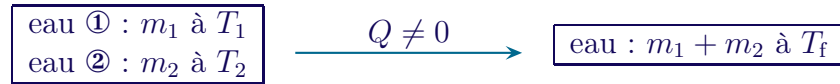
$$\Delta U_1 = m_1 c_\ell (T_f - T_1) \quad \text{et} \quad \Delta U_2 = m_2 c_\ell (T_f - T_2)$$

- ◇ Et ainsi :

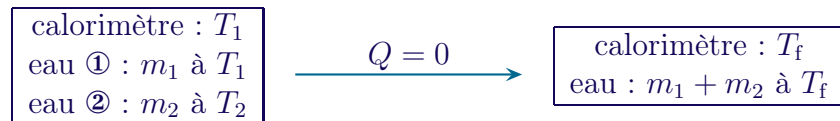
$$m_1 c_\ell (T_f - T_1) + m_2 c_\ell (T_f - T_2) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 35,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### ★ résultat expérimental

- ◇ En réalité nous mesurons  $T_f = 34\text{ °C}$ . Pourquoi ?
- ◇ La différence vient du fait que le calorimètre n'a pas un effet neutre : en tant que solide, il est aussi capable de capter et stocker de l'énergie. En revanche, il reste idéal au sens où il n'y a pas de transfert thermique entre lui et l'atmosphère.
- ◇ Analysons la situation de la même manière que précédemment.



- ◇ Alors, si nous pouvons toujours écrire  $W = 0$ , nous ne pouvons plus écrire  $Q = 0$  car il y a des échanges énergétiques entre l'eau et le calorimètre : l'eau « réchauffe » les parois du calorimètre.
- ◇ Dans ces conditions, nous avons plutôt intérêt à inclure le calorimètre dans le système de sorte que l'échange thermique devienne un échange intérieur dont nous n'avons plus à nous préoccuper.



- ◇ Pour ce système, nous avons comme précédemment :

$$\rightarrow \Delta E = \Delta U$$

$$\rightarrow W = 0 \text{ et } Q = 0$$

- ◇ Cela donne  $\Delta U = 0$  et par extensivité :

$$\Delta U = \Delta U_{\text{calo}} + \Delta U_1 + \Delta U_2 = C(T_f - T_1) + m_1 c_\ell(T_f - T_1) + m_2 c_\ell(T_f - T_2)$$

- ◇ Nous obtenons  $C = \frac{m_1 c_\ell(T_f - T_1) + m_2 c_\ell(T_f - T_2)}{T_1 - T_f} = 175 \text{ J.K}^{-1}$ .

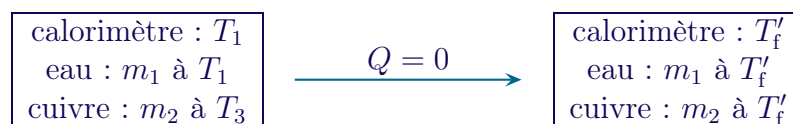
- ◇ Nous pouvons définir la *masse en eau du calorimètre* : cela représente la masse d'eau à laquelle le calorimètre est thermiquement équivalent.

- ◇ Ici, cela donne  $m_e = \frac{C}{c_\ell} = 42 \text{ g}$ .

- ◇ En d'autres termes, tout se passe comme s'il y avait toujours une masse  $m_e$  d'eau liquide supplémentaire dans le calorimètre.

### ★ mesure de la capacité thermique massique du cuivre

- ◇ Dans le même calorimètre que précédemment, introduisons une masse  $m_3 = 295 \text{ g}$  de cuivre à  $T_3 = 80\text{ °C}$  dans une masse  $m_1 = 300 \text{ g}$  d'eau liquide à  $T_1 = 15\text{ °C}$ . La température finale vaut  $T'_f = 19,7\text{ °C}$ . Quelle est la capacité thermique du cuivre ?
- ◇ Analysons le problème. Comme le calorimètre interdit les transferts thermiques, nous allons prendre comme système le calorimètre ainsi que tout ce qu'il contient.



- ◇ Comme précédemment, nous avons  $\Delta U = 0$  : le système est globalement au repos au début et à la fin, il n'y a pas de travail fourni ni de transfert thermique.
- ◇ Avec l'extensivité de l'énergie interne, cela donne :

$$\Delta U = \Delta U_{\text{calo}} + \Delta U_1 + \Delta U_3 = m_e c_\ell(T'_f - T_1) + m_1 c_\ell(T'_f - T_1) + m_3 c(T'_f - T_3)$$

- ◇ En isolant  $c$ , nous trouvons :  $c = \frac{(m_1 + m_e) c_\ell(T_1 - T'_f)}{m_3(T'_f - T_3)} = 0,38 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

### I.4.iii – travail sans transfert thermique

- ◇ Considérons une voiture lancée à une vitesse  $v_0$  et freinant brusquement à l'aide ses freins. Cherchons l'élévation de température des freins.
- ◇ Quelques hypothèses :
  - nous allons négliger les frottements exercés par l'air, *ie.* l'effet de freinage est dû uniquement au blocage des roues par les plaquettes de frein
  - le mouvement est horizontal
  - s'il se passe quelque chose au niveau thermique, cela se concentrera au niveau des plaquettes de freins et pas partout, tout comme lorsque nous nous frictionnons les mains, cela ne nous réchauffe pas les pieds!
- ◇ Il y a donc deux choses dans la voiture : la carrosserie et les plaquettes de freins. Ce sont tous les deux des phases condensés, nous allons donc les caractériser par leurs masses, leurs températures et leurs vitesses



- ◇ Précisons l'état initial :
  - étant donné que  $m \gg m'$ , nous pouvons négliger l'énergie cinétique des plaquettes de freins, ce qui donne  $E_{c,ini} = \frac{1}{2} m v_0^2$
  - l'ensemble du mouvement est horizontal, il est donc inutile de comptabiliser l'énergie potentielle
- ◇ Précisons l'état final :
  - tout est immobile, donc l'énergie cinétique est nulle
  - globalement la voiture n'a pas vu sa température augmenter, seules les plaquettes de freins voient leur état thermodynamique évoluer
- ◇ Pour la transformation :
  - les forces extérieures non conservatives qui s'exercent sont :
    - les frottements exercés par l'air, négligés
    - la force que la route exerce sur les pneus (et sans lesquels il n'y aurait pas de freinage) dont le travail est nul car il s'agit d'un frottement sans glissement : la voiture ne dérappe pas ! Donc  $W = 0$
  - la voiture n'est pas en contact avec un radiateur donc  $Q = 0$
- ◇ Nous avons finalement :  $\Delta E_{tot} = 0$ . Cela donne :

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{1}{2} m v_0^2 + \underbrace{\Delta U_{carr}}_{\text{néglig}} + m' c (T_1 - T_0) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad T_1 - T_0 = \frac{\frac{1}{2} m v_0^2}{m' c}$$

- ◇ En prenant des disques de freins (4 disques !) de rayon  $R = 10$  cm, d'épaisseur  $e = 1,0$  cm, de masse volumique  $\rho = 8,0 \text{ g.cm}^{-3}$  et de capacité thermique massique  $c = 0,42 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ , nous trouvons  $\Delta T = T_1 - T_0 = 130 \text{ K}$ .
- ◇ Cette élévation de température n'est pas négligeable au sens technologique : à ces températures, les pièces métalliques peuvent ne plus fonctionner de la même manière (dilatation, fusion locale, ...) il est donc important d'en tenir compte.

## I.5 – Application aux gaz

### I.5.i – gaz parfait

#### ★ phénoménologie des gaz

Les gaz sont compressibles et dilatables et ont tendance à occuper tout l'espace mis à leur disposition.

La *compressibilité* est le fait, pour un corps, de changer de volume lorsque la pression à laquelle il est soumis change.

La *dilatation* est le fait, pour un corps, de changer de volume lorsque la température à laquelle il est soumis change.

✧ Bien que cela soit des phénomènes physiquement *a priori* indépendants, il est possible de montrer que l'un ne va pas sans l'autre.

Un corps est compressible si et seulement s'il est dilatable.

#### ★ équation d'état d'un gaz parfait

✧ C'est sûrement la formule de thermodynamique la plus connue !

Un gaz parfait obéit à l'équation d'état

$$PV = nRT \quad \text{où :}$$

- $P$  est la pression (uniforme) à l'intérieur du gaz en Pa
- $V$  est le volume total du gaz en  $\text{m}^3$
- $n$  est la quantité de matière considérée en mol
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits
- $T$  est la température (uniforme) à l'intérieur du gaz en K

Une grandeur est dite *uniforme* si elle possède la même valeur en tous points de la zone considérée.

Sur des échelles de quelques mètres, la pression à l'intérieur d'un gaz au repos peut être considérée comme uniforme.

✧ Si jamais la pression n'est pas uniforme (par exemple à l'échelle de l'atmosphère terrestre), il est toujours possible de définir un petit volume de gaz dans lequel pression et température seront uniformes. Nous aurons alors, en chaque point  $M$  :  $P(M) d\mathcal{V} = dn RT(M)$ .

## ★ énergie interne

## PREMIÈRE LOI DE JOULE

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température :  $U = U(T)$ .

Sur des plages de température pas trop importantes, la variation d'énergie interne d'un gaz parfait est proportionnelle à la variation de température :

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{où :}$$

$C_V$  est la capacité thermique à volume constant du gaz.

- ◇ Nous verrons bientôt pourquoi le « à volume constant » est important.
- ◇ Pour les gaz, nous pouvons aussi définir des capacités thermiques massique et molaire.

La capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait vaut :

→  $C_m = 3 \times \frac{1}{2} R$  pour un gaz monoatomique

→  $C_m = 5 \times \frac{1}{2} R$  pour un gaz diatomique à des températures usuelles

- ◇ Comme l'air est composé essentiellement de diazote à près de 80 % et de dioxygène à près de 20 %, nous utiliserons la loi suivante

L'air peut être considéré comme un gaz parfait diatomique.

## ★ description

La quantité d'un gaz est décrit par sa masse  $m$  ou par sa quantité de matière  $n$ .

L'état d'un gaz est défini par deux des trois variables  $(P, V, T)$ .

- ◇ En n'écrivant que deux des trois paramètres  $(P, V, T)$ , nous n'avons pas besoin d'écrire la loi des gaz parfait : celle-ci ne sera utile que pour trouver le troisième paramètre.
- ◇ Pour l'instant, nous caractériserons l'effet thermique d'un gaz parfait par sa capacité thermique à volume constant  $C_V$ .

## I.5.ii – transfert thermique sans travail

- ◇ Une pièce  $8 \text{ m} \times 6 \text{ m} \times 3 \text{ m}$  avec un chauffage électrique de  $\mathcal{P} = 2,0 \text{ kW}$ . Combien de temps faut-il pour élever la température de  $2^\circ\text{C}$  ?
- ◇ Comment fonctionne un chauffage électrique ? L'énergie électrique qu'il reçoit est dissipée en énergie interne par l'effet JOULE. Cela a tendance à augmenter la température du radiateur et ensuite, par conduction, à transmettre cette énergie à l'air ambiant.



- ◇ Ainsi, finalement, toute l'énergie électrique reçue par le radiateur est transmise par transfert thermique à l'air de la pièce.
- ◇ Considérons la pièce fermée (quasi hermétiquement). L'analyse donne donc :

$$\boxed{\text{air : } V, T_0} \xrightarrow{Q \neq 0} \boxed{\text{air : } V, T_1}$$

- ◇ Il n'y a pas de travail visible (les murs ne bougent pas!) donc  $W = 0$ .
- ◇ Il reste ainsi :

$$\Delta U = Q + W = Q \rightsquigarrow C_V(T_1 - T_0) = \mathcal{P} \Delta t$$

- ◇ L'air est composé à 70 % de diazote et à presque 30 % de dioxygène ...

L'atmosphère peut être considérée comme un gaz parfait diatomique.

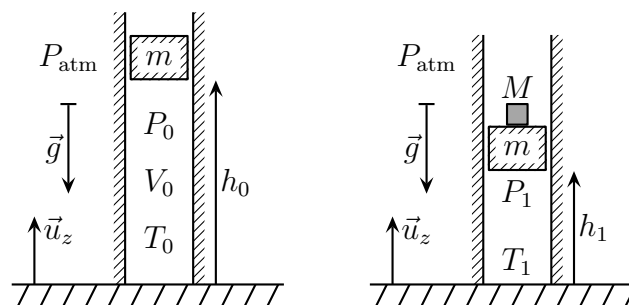
- ◇ Nous obtenons ainsi :

$$\frac{PV}{RT} \times \frac{5}{2} R \times \Delta T = \mathcal{P} \Delta t \rightsquigarrow \Delta t = \frac{5 PV \Delta T}{2 T \mathcal{P}} \simeq 2 \text{ min}$$

- ◇ Nous pouvons constater qu'il est très facile de réchauffer de l'air : il n'y a quasiment pas d'énergie stockée dans les gaz. Cela est essentiellement dû au fait qu'à même pression et même température, il y a bien plus de matière dans une phase condensée que dans un gaz.
- ◇ En pratique, cela prend plus de temps. Cela est dû à plusieurs phénomènes :
  - le régime transitoire : pour que les transferts thermiques puissent être importants entre le radiateur et l'air, il faut « d'abord » élever la température du radiateur. C'est pour cette raison que les radiateurs « mettent du temps » à chauffer, mais quand ils sont en route, ils sont en route!
  - l'homogénéisation de la température : le radiateur élève l'air autour de lui, il faut ensuite que cet air se répartisse un peu partout ce qui prend du temps
  - il y a des pertes thermiques entre la pièce et l'extérieur : dès que l'air a une température plus élevée, il a tendance à communiquer son énergie à tout (table, fenêtres, ...) Cela dit, dans le cas présent, c'était relativement négligeable étant donné la faible variation de température.

### I.5.iii – travail sans transfert thermique

- ◇ Considérons une pompe de section  $s = 2,0 \text{ cm}^2$  fermée par un piston de masse  $m = 250 \text{ g}$ . Posons sur celle-ci une masse  $M = 2,5 \text{ kg}$ . Quelle est l'élévation de température ?



Un *piston* est une pièce mobile à l'intérieur d'un *cylindre*.  
Le volume ainsi délimité est appelé *chambre* et est en général hermétique, à moins que des *soupape* soient ouvertes.

- ◇ Analyse physique. Quel système étudier ? Bien sûr, n'importe quel système pourrait convenir. Toutefois, nous voyons ici que la masse rajoutée va jouer un rôle puisque c'est elle qui va appuyer sur la pompe. Mieux vaut alors la prendre dans le système de telle sorte que son action sur le reste devienne « intérieure » et que nous n'ayons plus à nous en préoccuper.
- ◇ Étudions donc le système { gaz + piston + cylindre + masse }. Comme la question est à propos de la température, nous allons naturellement utiliser  $T$  pour décrire le gaz. Ensuite, nous pouvons choisir  $P$  ou  $T$  pour finir de décrire le gaz. Choisissons  $P$  car c'est un paramètre mécanique et nous savons que nous allons écrire l'équilibre mécanique pour ce dispositif. Si le volume apparaît, nous utiliserons la loi des gaz parfait pour « l'éliminer ».



- ◇ Comme seul le gaz est comprimé, nous allons considérer que seul celui-ci subit un échauffement. Les transferts thermiques qui pourraient en résulter sont négligés.

### ★ état initial

- ◇ Analyse physique. Pour l'état initial, seule la pression  $P_0$  est *a priori* inconnue car la pompe a été remplie avec l'air ambiant de température  $T_0$ .
- ◇ Pour la déterminer, écrivons l'équilibre du piston. Comme il n'y a pas de frottement, les seules forces verticales qui s'exercent sont ( $\vec{u}_z$  vertical vers le haut) :
  - son poids  $\vec{P} = m \vec{g} = -m g \vec{u}_z$
  - la force pressante exercée par le gaz dans la chambre :  $\vec{f}_0 = +P_0 s \vec{u}_z$
  - la force pressante exercée par l'atmosphère :  $\vec{f}_{\text{atm}} = -P_{\text{atm}} s \vec{u}_z$
- ◇ Cela donne :

$$-m g + P_0 s - P_{\text{atm}} s = 0 \quad \rightsquigarrow \quad P_0 = p_{\text{atm}} + \frac{m g}{s}$$

### ★ état final

- ◇ Pour l'état final, les grandeurs inconnues sont  $P_1$  et  $V_1$ . Il faut donc deux lois :
  - l'écriture de l'équilibre mécanique à la fin
  - le premier principe
- ◇ En traduisant l'équilibre mécanique du système { piston + surmasse } nous obtenons, en projetant sur  $\vec{u}_z$  :

$$-(M + m) g + P_1 s - P_{\text{atm}} s = 0 \quad \rightsquigarrow \quad P_1 = P_{\text{atm}} + \frac{(M + m) g}{s} = P_0 + \frac{M g}{s}$$

- ◇ Regroupons dans un tableau, les variations énergétiques.

sous-système	$\Delta E_c$	$\Delta E_p$	$\Delta U$
piston + surmasse	0	$(M + m) g (h_1 - h_0)$	néglig
gaz	0	néglig	$C_V (T_1 - T_0)$
cylindre	0	0	néglig

Les variations d'énergie potentielle des gaz seront toujours négligées devant toute autre considération énergétique.

- ◇ En revanche, les variations d'énergie cinétique des gaz ne seront pas toujours négligeables, surtout dans les dispositifs dont le rôle est de créer de gros courants de gaz, comme par exemple dans les moteurs à réaction.
- ◇ Nous obtenons :  $\Delta E_{\text{tot}} = (M + m) g (h_1 - h_0) + C_V (T_1 - T_0)$ .
- ◇ En ce qui concerne les échanges énergétiques :
  - il n'y a pas de transfert thermique
  - l'atmosphère exerce une force pressante qui travaille (puisque le piston bouge) :  $W = \vec{f}_{\text{atm}} \cdot \vec{\ell}$  où  $\vec{\ell}$  est le déplacement. Cela donne  $W = P_{\text{atm}} s (h_0 - h_1) > 0$
- ◇ En regroupant, cela donne :  $(M + m) g (h_1 - h_0) + C_V (T_1 - T_0) = P_{\text{atm}} s (h_0 - h_1)$  puis

$$C_V (T_1 - T_0) = s (h_0 - h_1) \left( P_{\text{atm}} + \frac{(M + m) g}{s} \right) = (V_0 - V_1) P_1$$

- ◇ Maintenant, nous allons utiliser la loi des gaz parfaits et maintenant, c'est de la manipulation (le gaz est diatomique) :

$$\kappa \frac{5}{2} R (T_1 - T_0) = \left( \frac{\kappa R T_0}{P_0} - \frac{\kappa R T_1}{P_1} \right) P_1 \quad \rightsquigarrow \quad T_1 \left( \frac{5}{2} + 1 \right) = T_0 \left( \frac{5}{2} + \frac{P_1}{P_0} \right)$$

- ◇ Finalement nous trouvons  $T_1 = T_0 \times \frac{2}{7} \left( \frac{5}{2} + \frac{P_1}{P_0} \right)$ .
- ◇ Numériquement  $P_1 \simeq 2 P_0$  et ainsi avec  $T_0 = 300 \text{ K}$  cela donne  $T_1 = 385 \text{ K}$ .

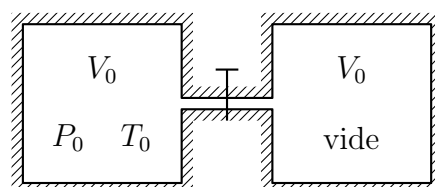
### ★ morale

- ◇ Il est très facile d'élever la température d'un gaz en le comprimant. De même il sera très facile de la diminuer en le détendant. Cela constitue le fondement même des climateurs, réfrigérateur et autres pompes à chaleur.
- ◇ Nous avons fait beaucoup d'approximations : absence de frottements, gaz parfait, pas de transferts thermiques entre le gaz et le piston, ... Malgré tout, ce genre de dispositif, bien que théorique, va permettre d'aborder des problèmes plus complexes avec des cylindres et des pistons mobiles dans les moteurs.

## I.5.iv – exemple fondamental : détente de JOULE – GAY-LUSSAC

### ★ dispositif

- ◇ Considérons deux enceintes calorifugées indéformables reliées par un robinet. L'une des deux enceintes est initialement vide. Le robinet est ouvert.



## ★ évolution

- ◇ Quel système considérer ? Quand il y a des parois immobiles, mieux vaut les prendre dans le système de telle sorte que le travail mécanique soit nul.



- ◇ Ce système subit une transformation sans variation de volume donc  $W = 0$  (ce n'est pas le petit mouvement du robinet qui va apporter une quantité sensible d'énergie!).
- ◇ De plus les enceintes étant calorifugées, il n'y a pas de transferts thermiques.
- ◇ Il reste  $\Delta U = W + Q = 0$ .

La détente de JOULE – GAY-LUSSAC se fait à énergie interne constante.

## ★ le cas trop particulier des gaz parfaits

- ◇ En fait cette détente « marche » avec n'importe quoi même si la plupart du temps elle est réalisée avec un gaz. Remarquons en effet qu'à aucun moment nous avons décrit ce qu'il y avait **à l'intérieur** des enceintes.
- ◇ Suivant ce qu'il y a à l'intérieur, la fin sera (évidemment) différentes.

La détente de JOULE – GAY-LUSSAC d'un gaz parfait se fait à température constante.

- ◇ En fait, c'est une manière expérimentale de savoir si un gaz est parfait.

Pour qu'un gaz soit parfait, il faut que sa température ne varie pas lors d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC.

- ◇ Ce n'est pas une condition suffisante. Nous verrons la fin plus tard.

STOP nous avons ici pour la première fois  $Q = 0$  et  $\Delta T = 0$  en même temps. Ce n'est qu'une coïncidence qu'il ne faut absolument pas généraliser. Normalement, lorsque nous **voulons** une température constante, il faut la contrôler par un thermostat et donc autoriser les transferts thermiques.

## I.6 – Interprétation microscopique de l'énergie interne

## I.6.i – un certain théorème de l'énergie cinétique

- ◇ Considérons un système  $\mathcal{S}$  que nous allons observer au niveau moléculaire, *ie.* nous allons considérer chaque molécule comme un point matériel.
- ◇ Alors, en considérant un état initial et un état final, nous pouvons écrire pour ce système  $\mathcal{S}$  le théorème de l'énergie cinétique  $\Delta E_c = W_{\text{int}} + W_{\text{ext}}$  où :
- $W_{\text{int}}$  est le travail fourni par les interactions intérieures
  - $W_{\text{ext}}$  est le travail fourni par toutes les forces extérieures (y compris les forces d'inertie).

## I.6.ii – réécrire le terme énergétique

★ réécrire  $W_{\text{int}}$ 

- ◇ Ces interactions sont des interactions entre les différentes parties du système, *ie.* entre les molécules.

- ◇ Il s'agit donc uniquement d'interaction à distance et au niveau microscopique : ces interactions (de nature électromagnétiques) sont toutes conservatives, *ie.* nous pouvons écrire

$$W_{\text{int}} = -\Delta E_{\text{p,int}}$$

★ **réécrire**  $W_{\text{ext}}$

- ◇ De la même manière que ce que nous avons fait pour le théorème de l'énergie mécanique, nous allons séparer les travaux fournis par les forces conservatives des travaux fournis par les forces non conservatives.
- ◇ Cela donne :  $W_{\text{ext}} = -\Delta E_{\text{p,ext}} + W_{\text{nc,ext}}$ .

★ **réécrire**  $\Delta E_c$

- ◇ Pour cela, utilisons le théorème de KOENIG  $E_c = \frac{1}{2} m v_G^2 + E_c^*$  où :
- $\frac{1}{2} m v_G^2$  est l'énergie macroscopique, celle qui se voit à l'échelle macroscopique
  - $E_c^*$  et de l'énergie cinétique microscopique, due au mouvement des différentes molécules

★ **rassemblement**

- ◇ Nous obtenons ainsi  $\Delta(E_{\text{c,macro}} + E_{\text{c,micro}}) = -\Delta E_{\text{p,macro}} - \Delta E_{\text{p,micro}} + W_{\text{nc}}$  puis

$$\Delta(E_{\text{c,macro}} + E_{\text{p,macro}} + E_{\text{c,micro}} + E_{\text{p,micro}}) = W_{\text{nc}}$$

- ◇ Finalement  $\Delta E_{\text{tot}} = W_{\text{nc}}$  avec :
- $E_{\text{tot}} = E_{\text{c,macro}} + E_{\text{p,macro}} + U$  où  $U \triangleq E_{\text{c,micro}} + E_{\text{p,micro}}$  est l'énergie interne
  - $W_{\text{nc}}$  représente l'échange avec l'extérieur

### I-6.iii – réécrire le terme d'échange énergétique

- ◇  $W_{\text{nc}}$  représente l'énergie totale reçue par le système de la part de l'extérieur.
- ◇ Pour des raisons autant historiques que pratiques, ce terme est réécrit sous la forme  $W_{\text{nc}} = W + Q$  avec :
- $W$  est le travail des forces extérieures associé à un mouvement macroscopique
  - $Q$  est le travail fourni par des forces extérieures associés à des mouvement microscopiques : ce sont les transferts thermiques

### I-6.iv – lecture

L'énergie interne représente l'énergie que possèdent les molécules au niveau microscopique. Cette énergie est composée :

- d'une partie cinétique, toujours présente à cause du mouvement incessant des molécules
- d'une partie potentielle, plus ou moins importante représentant les interactions entre les molécules

Le mouvement incessant des molécules est appelée *agitation thermique* et est caractérisé par la température d'un corps.

- ✧ C'est pour cette raisons que la capacité thermique des phases condensées est plus grande : parce qu'il faut augmenter non seulement la part d'énergie cinétique mais aussi la part d'énergie potentielle de chaque molécule.

## II – Vision par à pas des évolutions

### II.1 – Le premier principe, version complète

#### II.1.i – énoncé

##### ★ le vrai

À tout système fermé  $\mathcal{S}$  est associée une fonction d'état extensive  $U$  telle que entre deux états d'équilibre :

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta(E_c + E_p + U) = W + Q \quad \text{où :}$$

- $W$  est le travail fourni par les forces macroscopiques
- $Q$  est le transfert thermique reçue par le système

##### ★ version utilitaire usuelle

Pour un système fermé et globalement immobile entre deux états d'équilibre, nous pouvons écrire :

$$\Delta U = W + Q \quad \text{où :}$$

- $U$  est son énergie interne
- $W$  est le travail fourni par les forces macroscopiques
- $Q$  est le transfert thermique reçue par le système

◇ La démonstration est extrêmement rapide puisque  $E_c = C^{\text{te}} = 0$  et qu'il y a immobilité  $\Delta E_p = 0$ .



cette version est si utilisée que nous en oublierons parfois que la vraie bonne version du premier principe c'est  $\Delta E_{\text{tot}} = W + Q$  et non  $\Delta U = W + Q$ .

##### ★ version utilitaire infinitésimale

Pour un système fermé et globalement immobile entre deux états d'équilibre infiniment proches, nous pouvons écrire :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{où :}$$

- $dU$  est la variation infinitésimale de son énergie interne
- $\delta W$  est le travail élémentaire fourni par les forces macroscopiques
- $\delta Q$  est le transfert thermique élémentaire reçue par le système

◇ Nous reviendrons que les notations  $dU$  et  $\delta Q$ .

#### II.1.ii – lecture

##### ★ postulat de l'extensivité

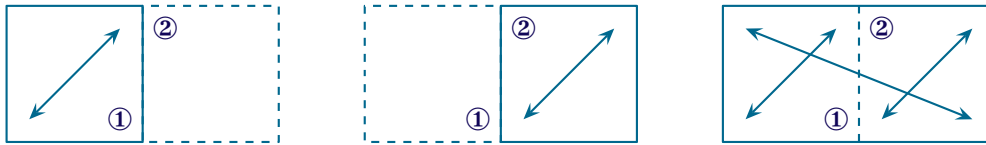
◇ Il est tout d'abord dit que l'énergie interne est extensive.

◇ Quand nous y regardons de plus près, cela ne semble pas si évident que cela.

◇ Imaginons un système séparé en deux sous-systèmes :

- pour le système ①, l'énergie interne s'écrit  $U_1 = E_{c,1} + E_{p,\text{int},1}$

→ pour le système ②, l'énergie interne s'écrit  $U_2 = E_{c,2} + E_{p,int,2}$



◇ Pour le système { ① + ② }, il faut compter aussi l'énergie potentielle due aux interactions entre ① et ②, *ie.* :

$$U = E_{c,1} + E_{c,2} + E_{p,int,1} + E_{p,int,2} + E_{p,1,2} \neq U_1 + U_2$$

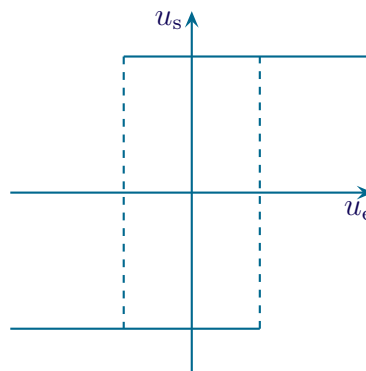
- ◇ Ceci dit, les forces intermoléculaires sont généralement de très courte portée, l'énergie manquante concerne donc extrêmement peu de molécules : celles situées tout au bord de la paroi.
- ◇ En fait, l'approche statistique de la thermodynamique permet de montrer que cette approximation revient à négliger  $N \ll \ln N$  où  $N$  est le nombre de molécules du système. Il s'agit donc d'une approximation excellente.
- ◇ Pour un gaz parfait, il n'y aura aucune approximation car, par définition du gaz parfait, il n'y a pas d'interaction entre les molécules.

### ★ postulat de la fonction d'état

◇ Il est aussi dit, dans le premier principe que  $U$  est une fonction d'état ...

Une *fonction d'état* est une grandeur qui peut se déterminer avec la seule donnée des valeurs à un instant des grandeurs de description thermodynamique du système.

- ◇ C'est très important comme notion car cela signifie qu'une fonction d'état :
  - peut se déterminer à chaque instant
  - n'a besoin que d'une « photo » pour être calculée, le passé est inutile
- ◇ Ici, l'énergie interne est fonction d'état, cela signifie que **la seule donnée** de  $P$ ,  $V$ ,  $T$  (grandeurs de description thermodynamique) permet de trouver  $U$ .
- ◇ Contre-exemple de fonction d'état : la tension de sortie d'un comparateur à hystérésis. En effet, pour avoir la sortie, il fallait connaître le passé de la tension d'entrée.



◇ Comme les valeurs d'une fonction d'état ne dépendent pas du passé, pour calculer  $\Delta U$  pour une transformation, nous pourrions inventer une transformation fictive avec le même point de départ et le même point d'arrivée.

Les variations d'une fonction d'état ne dépendent pas de la transformation subie mais uniquement des états initial et final.



✧ Cela a des conséquences sur l'écriture de la version infinitésimale.

La notation  $dU$  représente la différence dans le temps ou dans l'espace entre deux valeurs de la fonction d'état  $U$ .

La notation  $\delta Q$  représente une petite quantité de la grandeur  $Q$ .

✧  $Q$  ne peut pas être une fonction d'état !

✧ En effet lorsque quelque chose est « chaud » (par exemple les mains), il n'est pas possible de dire si c'est parce qu'il a reçu de l'énergie sous forme de travail (frictionnage des mains) ou sous forme de transfert thermique (contact avec un radiateur).

✧ Il est fondamental de savoir distinguer une fonction d'état d'une fonction qui n'est pas d'état car pour déterminer ce qui se passe pour le transfert thermique (qui n'est pas une fonction d'état), il sera **impératif** de respecter la transformation telle qu'elle a été réalisée.

### ★ équilibres d'un système

#### 🌀 équilibre mécanique

✧ Étant donné que la thermodynamique mélange les aspects thermiques et mécanique, nous pouvons définir plusieurs types d'équilibre.

Un système est à l'*équilibre mécanique* s'il est immobile ou s'il évolue très très lentement.  
Cela se traduit par :

$$\sum \vec{f} = \vec{0}$$

Lorsqu'un système est à l'équilibre mécanique, son énergie cinétique macroscopique est négligeable devant les autres énergies mises en jeu.

✧ En revanche, cela ne signifie pas qu'il n'y a pas d'énergie transférée par mouvement ! Il peut tout à fait y avoir des variations d'altitude (donc  $\Delta E_p$ ) ou des parois qui bougent (donc  $W$ ).

À des échelles non atmosphériques, un gaz est à l'équilibre mécanique lorsque sa pression est uniforme.

Un gaz de taille non atmosphérique est toujours en équilibre mécanique sauf :

- à l'instant et juste après d'une explosion
- à l'instant et juste après un choc
- lorsque le gaz bouge à des vitesses proches de celles du son

✧ En fait il faut laisser le temps à la pression de s'homogénéiser par des ondes de pression qui ne sont ni plus ni moins que des ondes sonores.

#### 🌀 équilibre thermique

✧ Nous avons déjà défini l'équilibre thermique entre deux systèmes.

Pour qu'un système soit à l'équilibre thermique, il faut que sa température soit uniforme.

✧ C'est une condition nécessaire pour pouvoir parler de **la** température du système.

### 🔗 équilibre thermodynamique

Un système est à l'*équilibre thermodynamique* s'il est à la fois en équilibre thermique et en équilibre mécanique.

✧ En général la fin d'une transformation constitue un équilibre thermodynamique.

Il y a *équilibre thermodynamique local* lorsqu'il est possible de définir et mesurer les grandeurs thermodynamique en chaque point du système.

- ✧ Cela signifie qu'il est possible de parler de  $P$  et  $T$  en chaque point du système et, donc, de pouvoir utiliser les fonctions d'état idoines comme  $P d\mathcal{V} = dn RT$  dans le cas d'un gaz parfait.
- ✧ Qu'un système soit à l'équilibre thermodynamique local est une hypothèse **très faible** : c'est quasiment tout le temps vrai. Seules exception : à l'instant même d'une explosion ou d'un choc.
- ✧ En revanche, considérer qu'un système est tout le temps en équilibre thermodynamique « global » (et pas seulement local) est une hypothèse **très forte** car il n'est pas facile de garantir l'équilibre thermique à chaque instant.

### 🔗 équilibre interne

Un système est dit en *équilibre interne* mécanique, thermique ou thermodynamique s'il est en équilibre pour chacun de ses points.

Un système en équilibre interne mécanique (resp. thermique) possède une pression (resp. une température) uniforme.

## II.2 – De nouvelles transformations

### II.2.i – définir l'extérieur

Est à l'*extérieur* tout ce qui n'est pas dans le système.  
L'*univers* est l'association de l'extérieur et du système.

Un *thermostat* est une partie de l'extérieur au système et qui conserve une température constante.

✧ C'est une plaque chauffante, un four, ou tout ce qui est suffisamment grand pour que sa température reste constante.

Un thermostat est aussi appelé *source de chaleur*.

Le rôle d'un thermostat est d'imposer, ou d'essayer d'imposer une température au système. Pour cela il effectue des échanges thermiques.

◇ Comprendre par là que l'existence même d'un thermostat impose  $Q \neq 0$  *a priori*.

En pratique, pour conserver une température constante, il est nécessaire de réaliser des transferts thermiques :

$$\Delta T = 0 \implies Q \neq 0$$

Un *pressostat* est une partie de l'extérieur au système et qui conserve une pression constante.

◇ Ne cherchons pas compliqué, le pressostat canonique, c'est l'atmosphère !

Le rôle d'un pressostat est d'imposer, ou d'essayer d'imposer une pression au système. Pour cela il effectue des échanges de volumes.

◇ Comprendre par là que l'existence même d'un thermostat impose des déplacements de parois et donc  $W \neq 0$  *a priori*.

## II.2.ii – les mono caractérisent l'extérieur

L'évolution d'un système est *monotherme* si le système est en contact avec un seul thermostat.

◇ Cela ne signifie **pas** qu'il y aura forcément des échanges thermique **mais** que s'il y en a, alors ils se feront entre le système et la source  $T_0$ .

L'évolution d'un système est *monobare* si le système est en contact avec un seul pressostat.

◇ Même chose : cela ne signifie **pas** qu'il va forcément y avoir du travail échangé, mais que s'il y a du travail échangé par variation de volume, alors ça sera avec un milieu de pression constante et uniforme.

## II.2.iii – les iso caractérisent le système

Une transformation est dite *isobare* si la pression du système est constante.

◇ Il faut donc pouvoir parler de la pression du système ...

Une transformation est dite *isotherme* si la température du système est constante.

- ✧ De même, il va falloir parler de **la** température du système, *ie.* faire en sorte que la température soit uniforme dans le système.
- ✧ Il n'est pas facile de réaliser une transformation isotherme car cela implique de contrôler la température par un thermostat et de faire en sorte que tout se passe suffisamment lentement pour qu'au cas où des différences de température apparaissent non seulement elles soient infimes, mais aussi elles aient le temps de s'estomper.

Une transformation est dite *isochore* si le volume du système est constante.

- ✧ Si le volume est constant, il n'y aura pas de compression ni d'étirement du système et, donc, pas de travail reçu de la part des forces pressantes.

Il est plus restrictif d'imposer des conditions sur le système que sur l'extérieur.

- ✧ En gros, il est plus difficile d'avoir des transformations iso que mono.
- ✧ Il pourra y avoir d'autres transformations iso : isentropique, isenthalpique, ...

## II.2.iv – les autres

Une transformation est dite *adiabatique* si elle se réalise sans transfert thermique.

- ✧ Donc dire « parois calorifugées », « parois athermanes » ou « transformation adiabatique », tout cela revient *in fine* au même techniquement parlant : il n'y a pas de transfert thermique.
- ✧ En revanche « parois athermanes » et « transformation adiabatique » sont deux notions différentes physique car si pour le premier il n'y aura jamais de transfert thermique, pour l'autre, il peut ne s'agir que d'une simple question de temps : la transformation est peut-être trop rapide pour que les transferts thermiques n'aient pas eu le temps de se faire.

Une transformation est dite *polytropique d'ordre  $k$*  lorsque les paramètres du système vérifient l'équation  $P V^k = C^{\text{te}}$ .

- ✧ Une isotherme d'un gaz parfait est une transformation polytropique d'ordre 1 ... Mais cela n'a pas tellement d'intérêt.
- ✧ Les transformations polytropique sont utilisées pour modéliser des transformations réelles.

## II.3 – Transferts énergétiques élémentaires

### II.3.i – transferts thermiques à volume constant

- ✧ Considérons une transformation infinitésimale isochore pour un système thermoélastique au repos mécanique. Alors :

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

- ◇ Expérimentalement, pour un système **homogène** (donc constitué d'une seule phase), alors cet échange énergétique  $\delta Q$  se traduit par une variation de température  $dT$ .
- ◇ Nous pouvons alors écrire au premier ordre  $dU = C_V dT$ .

Pour un système homogène quelconque subissant une transformation isochore, nous pouvons écrire

$$dU = C_V dT$$

- ◇ Normalement, cela devrait donner  $C_V = \frac{dU}{dT}$ , sauf que ...

La capacité thermique à volume constant d'un corps est définie par :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

- ◇ La notation  $\partial$  est importante parce qu'elle signifie que plein de choses **non indépendantes** peuvent *a priori* varier. Ici, quand  $T$  change,  $P$  et  $V$  peuvent changer mais de manière non indépendante à cause de la fonction d'état du système. Il est donc important de préciser quelle grandeur est constante.
- ◇ La plupart du temps, nous écrirons tout simplement  $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$  car le fait que cela soit « à volume constant » est rappelé dans la notation  $C_V$ .
- ◇ *A priori* rien n'oblige cette capacité thermique à volume constant à être indépendante de la température. Ainsi avec  $C_V(T)$ , nous obtenons :

$$dU = C_V(T) dT \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = \int dU = \int C_V(T) dT$$

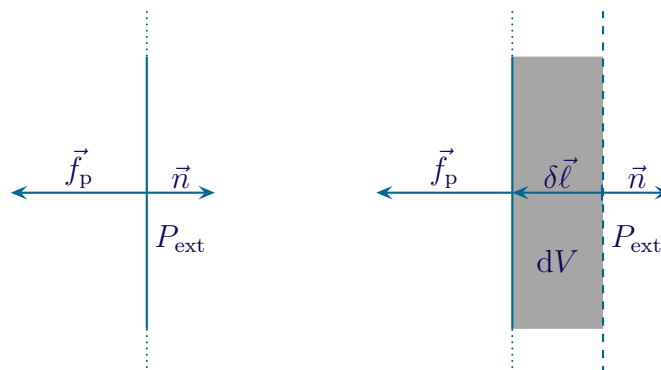
- ◇ Et dans le cas où les plages de température ne sont pas trop importantes, alors  $C_V(T) \simeq C^{\text{te}}$  et :

$$\int C_V(T) dT = \int C_V dT = C_V \int dT = C_V \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = C_V \Delta T$$

Pour un gaz parfait, nous pouvons écrire  $dU = C_V dT$  quelle que soit la transformation.

### II.3.ii – travail fourni par les forces pressantes

- ◇ Considérons un morceau de paroi se déplaçant dans un milieu exerçant une force pressante  $\vec{f}_p$ .



◇ L'énergie élémentaire reçue par le déplacement de cette paroi vaut :

$$\delta W = \vec{f}_p \cdot d\vec{\ell} = \pm P_{\text{ext}} dS \times d\ell = +P_{\text{ext}} dS d\ell = P_{\text{ext}} \delta V = -P_{\text{ext}} dV$$

Le travail élémentaire reçu par un système de la part de forces pressante s'écrit

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

- $P_{\text{ext}}$  est la pression exercée par l'extérieur
- $dV$  est la variation locale de volume **du système**



cette loi est très dangereuse à utiliser car :

- lorsque nous voudrions l'appliquer à un **gaz** l'extérieur sera quasiment toujours une paroi (piston ou cylindre) dont il faudra au préalable calculer la pression qu'elle exerce
- la notion de variation locale de volume n'est pas simple

Dans le cas de dispositifs ouverts avec des échanges gazeux mieux vaut écrire

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell}.$$

### ★ cas favorable du système confiné en équilibre mécanique

Un système est dit *confiné* lorsqu'il est dans une enceinte hermétique.

- ◇ En clair : il n'y a pas de robinet (ou alors fermé), pas de tuyaux, pas de soupape ouverte, ...
- ◇ Si le système est à l'équilibre mécanique, alors il est possible de définir **la** pression de ce système. Ainsi, au niveau de la surface, nous pouvons écrire  $P_{\text{surf}} = P$ .
- ◇ Mais au niveau de la surface, nous pouvons aussi utiliser NEWTON et sa 3<sup>e</sup> loi  $P_{\text{surf}} dS = P_{\text{ext}} dS$ .
- ◇ Et ainsi, pour chaque point de sa surface, nous pouvons écrire  $\delta W = -P dV$  où  $dV$  est la variation de volume sur un morceau de surface.
- ◇ En sommant tous ces travaux sur tous les points de la surface, nous obtenons :

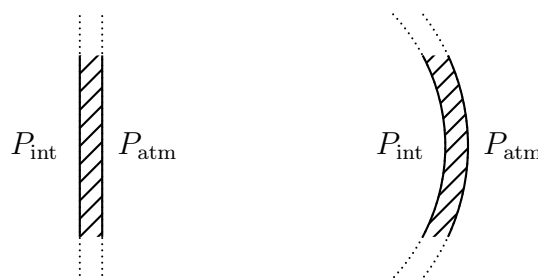
Pour un système confiné en équilibre mécanique,  
le travail reçu par les forces pressantes s'écrit :

$$\delta W = -P dV$$

- ◇ Nous l'utiliserons dans ce cas là ou pour des démonstrations plus générales.

### ★ pression « extérieure »

- ◇ Considérons deux parois à l'équilibre, l'une droite, l'autre bombée.



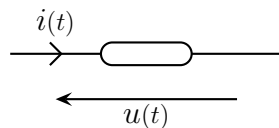
- ◇ À l'équilibre, nous pouvons écrire :
  - dans la situation ① :  $P_{\text{int}} = P_{\text{atm}}$
  - dans la situation ② :  $P_{\text{int}} > P_{\text{atm}}$  car il y a une force supplémentaire qui courbe / bombe la paroi
- ◇ Et pourtant en considérant le système  $\mathcal{S}$  nous pouvons écrire, avec la 3<sup>e</sup> loi de NEWTON,  $P_{\text{surf}} = P_{\text{ext}}$  et en ajoutant l'équilibre mécanique  $P_{\text{surf}} = P_{\text{int}}$ .
- ◇ Cela signifie qu'ici, bien que tout soit à l'équilibre, il y a  $P_{\text{int}} \neq P_{\text{atm}}$  !
- ◇ Le mieux, une fois de plus c'est de prendre la paroi à l'intérieur du système. Sauf que le système n'est alors plus un gaz parfait mais *en partie* constitué d'un gaz parfait.

### II.3.iii – les autres

#### ★ travail électrique

- ◇ Rien d'extraordinaire.

Un dipôle soumis à la tension  $u(t)$  et traversé par le courant  $i(t)$ , quel qu'il soit, reçoit le travail élémentaire électrique en convention récepteur :



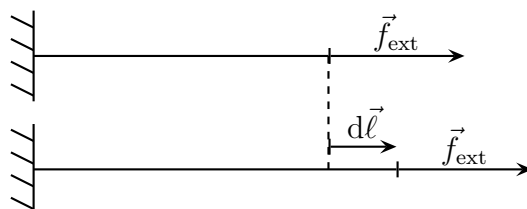
$$\delta W_{\text{elec}} = u(t) i(t) dt$$

- ◇ Cette énergie est :
  - soit stockée (condensateur, bobine)
  - soit convertie en énergie interne (et alors  $\Delta U > 0$  donc  $\Delta T > 0$ )
  - soit évacuée sous forme de chaleur, *ie.* sous forme de transfert thermique
- ◇ Dans le dernier cas, il est possible soit :
  - de considérer { air + résistor } et de dire que l'énergie reçue est électrique  $W \neq 0$ ,  $Q = 0$
  - de considérer { air } et de dire que l'énergie reçue l'est par tranfert thermique  $W = 0$ ,  $Q \neq 0$

#### ★ allongement d'une corde

- ◇ Considérons une corde fixée à une extrémité et sur laquelle est exercée une force  $\vec{f}_{\text{ext}}$ .
- ◇ Cette corde s'allonge de  $d\vec{\ell}$ .

L'énergie élémentaire reçue par une corde s'allongeant de  $d\vec{\ell}$  à une extrémité soumise à la force  $\vec{f}_{\text{ext}}$  vaut :



$$\delta W = \vec{f}_{\text{ext}} \cdot d\vec{\ell}$$

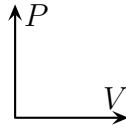
- ◇ Rien d'extraordinaire, mais il faut le rappeler, c'est tout.

## II.4 – Représenter une transformation

### II.4.i – diagramme de WATT

★ **présentation**

Le *diagramme de WATT* est la représentation des transformations dans le plan  $(P,V)$  où  $P$  est la pression du système considéré et  $V$  son volume.



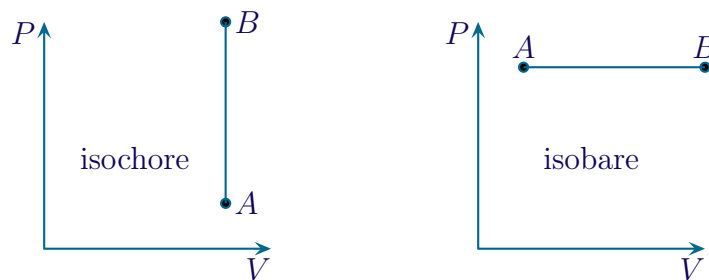
⛔ en thermodynamique, les ordonnées sont décrites avant les abscisses. Il s'agit du plan  $(x,y)$  mais du diagramme  $(y,x)$  un peu comme pour dire  $y(x)$ .

✧ La plupart du temps ce diagramme sera utilisé pour parler des transformations subies par un gaz dans un milieu confiné : un cylindre.

📞 Pour pouvoir mettre un point dans le diagramme de WATT, il est nécessaire de connaître **la** pression du système, *ie.* il faut que le système soit en équilibre mécanique.

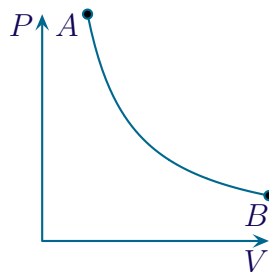
★ **transformations usuelles**

✧ Pour un système quelconque, une isochore entre les états  $A$  et  $B$  se représente par une portion verticale dans le diagramme de WATT et une isobare par une portion horizontale.



✧ Traçons qualitativement une transformation isotherme d'un gaz parfait.

✧ Pour un gaz parfait,  $PV = nRT$  et donc, pour une isotherme :  $P = \frac{nRT}{V} = \frac{C^{\text{te}}}{V}$ .

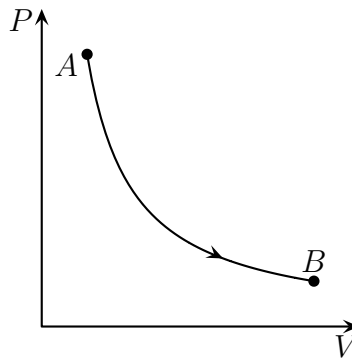


## II.4.ii – lire le diagramme de WATT

★ **voir le travail fourni**

✧ Imaginons une transformation quelconque dans le diagramme de WATT.





Mettre un point dans un diagramme signifie que l'état du système est connu, *ie.* qu'il est en équilibre mécanique.

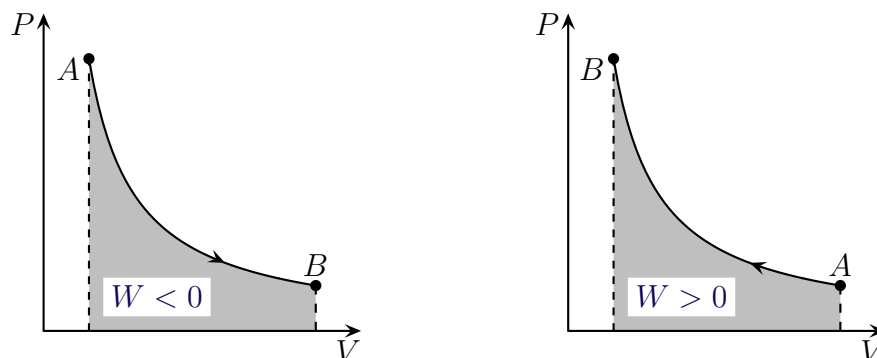
- ✧ Dans ces conditions, si le diagramme de WATT est associé à un système confiné, il sera possible de calculer le travail avec  $\delta W = -P dV$  **dès lors qu'une courbe est tracée**. Et ainsi :

$$W = \int \delta W = \int -P dV = - \int P(V) dV$$

L'aire sous une courbe de transformation dans le diagramme de WATT est égale, au signe près, au travail reçu par le système lors de cette transformation.

- ⛔ si  $V$  est le volume du cylindre et non celui du gaz (ce qui est fréquemment le cas), alors la loi ci-dessous n'est plus valide.

- ✧ Maintenant, il **faut** faire attention au signe.

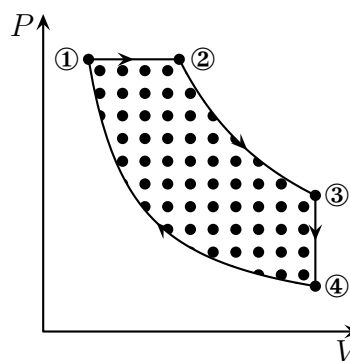
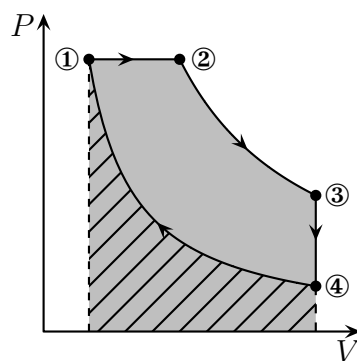


Lorsque le volume d'un système augmente, il fournit de l'énergie à l'extérieur, *ie.*  $W < 0$ .  
Lorsque le volume d'un système diminue, il reçoit de l'énergie de la part de l'extérieur, *ie.*  $W > 0$ .





### ★ cas des cycles

Une suite de transformation constitue un *cycle* si l'état final est identique à l'état initial.

- ✧ Bien sûr il faut qu'il se passe quelque chose !  
✧ Imaginons une suite de transformations telle que cela constitue un cycle.



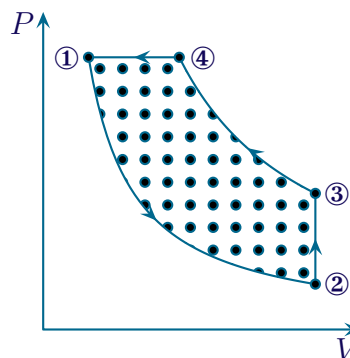
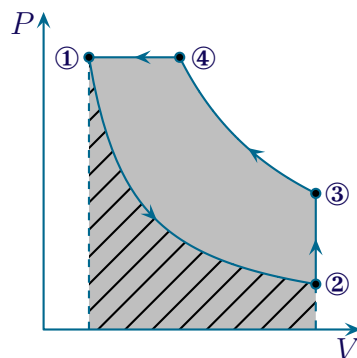
◇ Déterminons le travail  $W$  reçu sur l'ensemble du cycle. Nous pouvons déjà écrire  $W = W_{123} + W_{341}$  avec :

- $|W_{123}|$  est l'aire de la surface 
- $|W_{341}|$  est l'aire de la surface 
-  < 





◇ Et ainsi comme  $W_{123} < 0$  et  $W_{341} > 0$ , nous arrivons à  $W < 0$  où  $|W|$  est l'aire représentée en 

◇ Globalement, sur un cycle, le système a effectivement fourni de l'énergie.

◇ Faisons de même sur un cycle parcouru dans l'autre sens.



◇ Déterminons le travail  $W$  reçu sur l'ensemble du cycle. Nous pouvons déjà écrire  $W = W_{123} + W_{341}$  avec :

- $|W_{123}|$  est l'aire de la surface 
- $|W_{341}|$  est l'aire de la surface 
-  < 

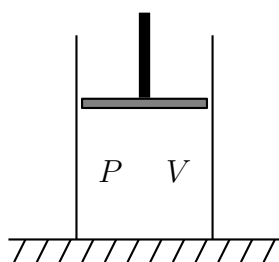
◇ Et ainsi comme  $W_{123} > 0$  et  $W_{341} < 0$ , nous arrivons à  $W > 0$  où  $|W|$  est l'aire représentée en 

◇ Globalement, sur un cycle, le système a effectivement reçu de l'énergie.

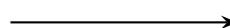
## II.4.iii – comparaison entre deux chemins

### ★ description

◇ Considérons  $n = 0,5$  mol d'un GP diatomique enfermé dans un cylindre subissant une transformation telle que :



$$\begin{array}{c} P_1 \\ V_1 = 5,0 \text{ L} \\ T_1 = 287 \text{ K} \end{array}$$



$$\begin{array}{c} P_2 \\ V_2 = 20 \text{ L} \\ T_2 = 350 \text{ K} \end{array}$$

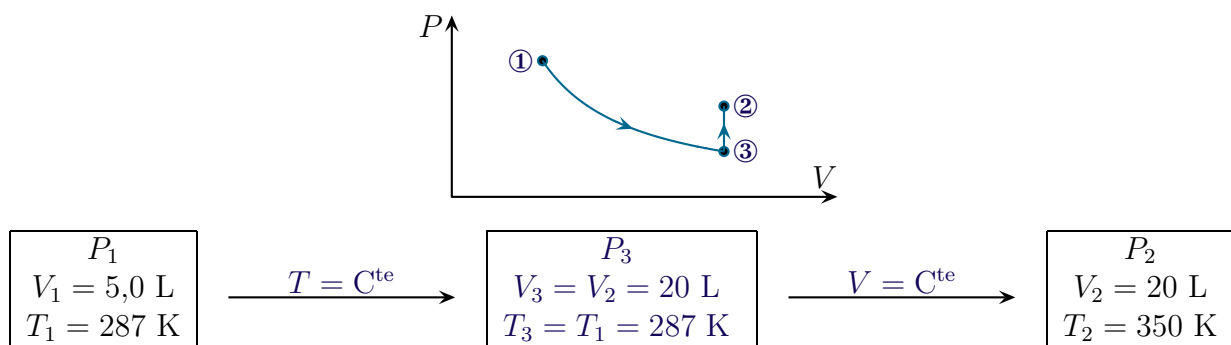
✧ Représentons ce que cela donne sur un diagramme de WATT.



- ✧ Envisageons deux chemins : isotherme puis isochore d'une part, isochore puis isotherme d'autre part.
- ✧ Cherchons pour chacun de ces chemins le bilan énergétique total, à savoir les trois termes dans  $\Delta U = W + Q$

### ★ premier chemin : isotherme puis isochore

✧ Représentons et symbolisons les transformations



### 🕒 variation d'énergie interne

✧ Il s'agit d'un gaz parfait donc nous pouvons écrire tout de suite **sans nous préoccuper des états intermédiaires** :

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = n \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = 6,5 \text{ hJ}$$

### 🕒 travail reçu

- ✧ Tout d'abord, nous pouvons naturellement écrire  $W = W_{13} + W_{32}$ , *ie.* le travail reçu est la somme des travaux reçus sur chaque étape.
- ✧ La transformation ③ → ② est isochore, il n'y a donc pas de variation de volume et donc, ici, de mouvement du piston. Autrement dit :  $W_{32} = 0$ .
- ✧ Pour  $W_{13}$ , il s'agit de calculer le travail reçu par un système fermé dont l'évolution est représentée dans un diagramme de WATT : c'est facile !
- ✧ Comme l'évolution est représentée dans le diagramme de WATT, cela signifie que l'état du système est connu à chaque instant et en particulier que **la** pression est connue.
- ✧ Cela implique que l'énergie élémentaire fournie par les forces de pression s'écrit  $\delta W = -P dV$  et ainsi :

$$W_{13} = \int_1^3 \delta W = \int_1^3 -P dV = - \int_1^3 \frac{nRT}{V} dV$$

✧ Or  $T = C^{\text{te}} = T_1$  donc :

$$W_{13} = - \int_1^3 \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \int_1^3 \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \frac{V_3}{V_1} = -1,7 \text{ kJ}$$

- Le signe est cohérent puisque le gaz est en train de se détendre.
- Finalement  $W = W_{13} + W_{32} = -1,7 \text{ kJ}$ .

### 🔗 variation d'énergie interne

- À moins d'un chauffage contrôlé par une résistance chauffante, il n'existe pas de formule pour calculer directement  $Q$ .
- Nous allons déduire  $Q$  du premier principe.
- Pour cela, comme précédemment, nous allons séparer la transformation en deux  $Q = Q_{13} + Q_{32}$ .
- Sur la transformation ① → ③ :

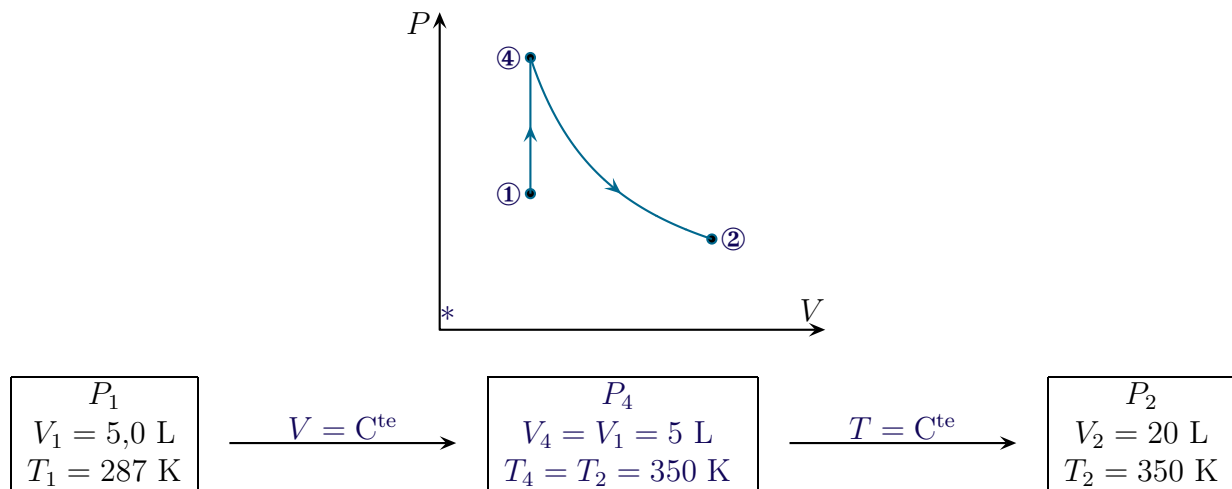
$$Q_{13} = \Delta U_{13} - W_{13} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_3 - T_1) - W_{13} = -W_{13} = n R T_1 \ln \frac{V_3}{V_1} = 1,7 \text{ kJ}$$

- Pendant que le gaz se détendait il perdait naturellement de l'énergie (puisque'il en fournissait à l'extérieur). Il aurait donc du voir sa température diminuer. Pour que tel ne soit pas le cas (isotherme) il fut nécessaire de lui apporter de l'énergie par transfert thermique  $Q_{13} > 0$  : c'est cohérent.
- Sur la transformation ③ → ② :

$$Q_{32} = \Delta U_{32} - W_{32} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_3 - T_2) - W_{32} = C_V (T_2 - T_3) = 6,5 \text{ hJ}$$

- Finalement :  $Q = Q_{13} + Q_{32} = Q = 2,3 \text{ kJ}$ .

### ★ deuxième chemin : isochore puis isotherme



### 🔗 variation d'énergie interne

- Comme tout à l'heure :

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = n \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = 6,5 \text{ hJ}$$

### 🔗 travail reçu

- Séparons le chemin en deux :  $W = W_{14} + W_{42}$ .
- La transformation ① → ④ est isochore, il n'y a donc pas de variation de volume et donc, ici, de mouvement. Autrement dit :  $W_{32} = 0$ .
- Pour  $W_{42}$ , nous pouvons procéder comme au dessus :

$$\begin{aligned}
 W_{42} &= \int_4^2 \delta W = \int_4^2 -P \, dV = - \int_4^2 \frac{n R T}{V} \, dV \stackrel{T \equiv T_2}{=} - \int_4^2 \frac{n R T_2}{V} \, dV \\
 &= -n R T_2 \int_4^2 \frac{dV}{V} = -n R T_2 \ln \frac{V_2}{V_4} = -2,0 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

✧ Le signe est cohérent puisque le gaz est en train de se détendre.

✧ Finalement  $W = W_{14} + W_{42} = -2,0 \text{ kJ}$ .

### 🔗 variation d'énergie interne

✧ Séparons la transformation en deux  $Q = Q_{14} + Q_{42}$ .

✧ Sur la transformation ① → ④ :

$$Q_{14} = \Delta U_{14} - W_{14} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_4 - T_1) - W_{14} = C_V (T_4 - T_1) = 6,5 \text{ hJ}$$

✧ Sur la transformation ④ → ② :

$$Q_{42} = \Delta U_{42} - W_{42} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_4 - T_2) - W_{42} = n R T_2 \ln \frac{V_2}{V_4} = 2,0 \text{ kJ}$$

✧ Finalement :  $Q = Q_{14} + Q_{42} = Q = 2,7 \text{ kJ}$ .

### ★ morale

✧ Nous pouvons constater que la variation d'énergie interne ne dépend pas de la manière dont le système évolue de ① à ②.

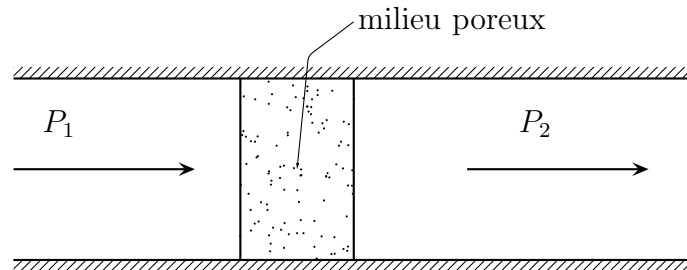
✧ En revanche, nous pouvons constater qu'il n'en est pas de même pour  $Q$  et  $W$  pour lesquelles il **faut** connaître exactement la transformation pour les calculer.

## III – Vers une nouvelle fonction d'état

### III.1 – Exemple fondamental : détente de JOULE – THOMSON

#### III.1.i – ce dispositif aussi ...

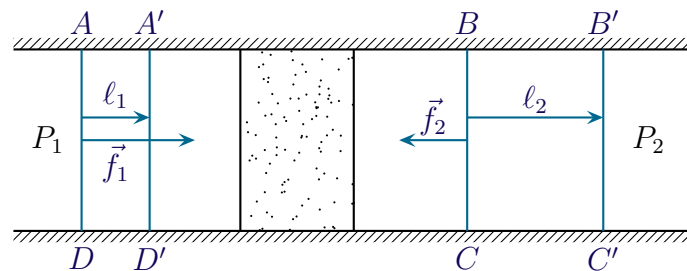
◇ Considérons le dispositif suivant.



- ◇ Il s'agit d'un simple tuyau calorifugé dans lequel un gaz circule lentement et au milieu duquel il y a un milieu poreux (boule de cotons, grillage finement tressé, ...). À l'entrée, la pression vaut  $P_1$  et à la sortie la pression vaut  $P_2$ .
- ◇ De plus nous allons considérer que le régime est stationnaire.

#### III.1.ii – ... conserve quelque chose

- ◇ Il faut faire attention lors de l'étude de tels **dispositifs ouverts** : nous ne pouvons utiliser les lois de la physique que sur des **systèmes fermés**. Il faut donc faire particulièrement attention à sa définition !
- ◇ Le système  $\mathcal{S}$  est un système fermé que nous allons étudier entre  $t$  et  $t + dt$ . Il est constitué de :
  - de tout ce qui est à l'intérieur de  $ABCD$  à l'instant  $t$
  - de tout ce qui est à l'intérieur de  $A'B'C'D'$  à l'instant  $t + dt$



#### ★ le premier principe

◇ Pour ce système, le premier principe s'écrit :

$$\Delta(E_c + E_p + U) = W + Q$$

- ◇ Étant donné que les parois sont calorifugées, les transferts thermiques vont être nuls :  $Q = 0$ .
- ◇ Remarquons aussi qu'il n'y a pas de transfert thermique à travers les faces  $AD$  et  $BC$  car le gaz qui arrive est homogène.

### ★ réécrire la variation d'énergie

- ◇ Puisque l'écoulement est lent, alors l'énergie cinétique peut être négligée.
- ◇ Comme il s'agit d'un gaz, l'énergie potentielle (et ses variations) peut être négligée.
- ◇ En ce qui concerne l'énergie interne, la variation s'écrit, grâce à l'extensivité :

$$\Delta U = U(A'B'C'D') - U(ABCCD) = U(AA'D'D) + U(A'BCD',t) - U(A'BCD',t+dt) - U(BB'C'C)$$

- ◇ Or, parce que le régime est stationnaire :  $U(A'BCD',t) = U(A'BCD',t+dt)$ .
- ◇ De plus, en notant  $U_1$  et  $U_2$  les énergies internes contenues dans les volumes  $AA'D'D$  et  $BB'C'C$ , nous obtenons :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

### ★ le travail reçu

- ◇ Les forces qui s'exercent sur les systèmes sont :
  - les forces de contact entre le tuyau et le gaz qui ne travaillent pas car il y a glissement sans frottement
  - les forces de pression exercées par le reste du gaz à l'entrée et à la sortie
- ◇ Le travail des forces pressantes vaut :

$$W = \vec{f}_1 \cdot d\vec{\ell}_1 + \vec{f}_2 \cdot d\vec{\ell}_2 = +P_1 s \ell_1 - P_2 s \ell_2$$

- ◇ Ce qui donne  $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$  en notant  $V_1$  et  $V_2$  les volumes  $AA'D'D$  et  $BB'C'C$ .

### ★ rassemblement

- ◇ Tout comptes faits, nous obtenons :

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad \rightsquigarrow \quad (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = 0$$

- ◇ En d'autres termes, la grandeur  $U + PV$  est conservée dans ce dispositif.

## III.2 – Enthalpie

### III.2.i – expression

L'*enthalpie* d'un système est une fonction d'état notée  $H$  et valant  $H = U + PV$  où  $P$  est la pression du système et  $V$  son volume.  
L'enthalpie est une grandeur énergétique.

- ◇ Étant donné que  $U$  est une fonction d'état et que  $P$  et  $V$  sont des fonctions d'état, il est normal que l'enthalpie soit aussi une fonction d'état.
- ☞ *Remarque* : Nous verrons dans la suite que suivant les contraintes imposées au système, il est plus rapide d'utiliser soit  $U$  soit  $H$  pour son étude.

### III.2.ii – lien entre $H$ et $Q$ pour une monobare entre deux états d'équilibre

#### ★ exemple

- ◇ Considérons un système fermé quelconque évoluant entre deux états d'équilibre ① et ② suivant une transformation monobare.
- ◇ L'équilibre du début impose  $P_1 = P_{\text{ext}}$  et celui de la fin  $P_2 = P_{\text{ext}}$ .
- ◇ Le premier principe s'écrit donc, pour un système globalement au repos et en notant  $W_{\text{press}}$  le travail fourni par les forces pressantes et  $W_{\text{autre}}$  le travail fourni par les autres forces :

$$\Delta U = Q + W_{\text{press}} + W_{\text{autre}}$$

- ◇ En ce qui concerne les forces pressantes, nous pouvons écrire  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  soit, comme la pression extérieure est constante :

$$W_{\text{press}} = \int \delta W_{\text{press}} = - \int P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int dV = -P_{\text{ext}} \Delta V$$

- ◇ Cela donne  $\Delta U = Q + W_{\text{autre}} - P_{\text{ext}} \Delta V$  puis :

$$\begin{aligned} \Delta U + P_{\text{ext}} \Delta V &= Q + W_{\text{autre}} \\ U_2 - U_1 + P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) &= Q + W_{\text{autre}} \\ (U_2 + P_{\text{ext}} V_2) - (U_1 + P_{\text{ext}} V_1) &= Q + W_{\text{autre}} \\ (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) &= Q + W_{\text{autre}} \\ H_2 - H_1 = \Delta H &= Q + W_{\text{autre}} \end{aligned}$$

- ◇ Cette relation est souvent notée  $\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}}$  pour bien insister sur le fait que la pression (extérieure) doit être constante.



Il ne faut pas retenir ni utiliser  $\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}}$  car pour que cette relation fonctionne, il faut non seulement  $P_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$ , mais aussi (et surtout !) que le système soit en équilibre dans les états initial et final.

- ◇ Il existe un cas pour lequel nous pouvons être sûr que le système est à l'équilibre avec l'extérieur dans les états initial et final.

Lors d'une transformation **isobare**, pour un système globalement au repos, nous pouvons écrire :

$$\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}} \quad \text{ou} \quad dH = \delta Q_P + \delta W_{\text{autre}} \quad \text{où :}$$

- $Q_P$  est le transfert thermique reçu
- $W_{\text{autre}}$  est le travail reçu par les forces autres que pneumatiques

- ◇ Insistons une fois de plus sur les deux points suivants :

- $Q_P$  n'est autre que le  $Q$  normal, la notation  $P$  n'étant là que pour rappeler que la transformation doit se faire avec un pressostat
- ce n'est vrai pour une transformation monobare **que** s'il y a équilibre avec le pressostat au début et à la fin

#### ★ interprétation

- ◇ Finalement nous pouvons voir que le travail des forces pressantes a été « passé de l'autre côté » pour être associé à l'énergie interne sous la forme du produit  $PV$ .



- ✧ C'est le même genre de manipulation que nous avons faites pour l'énergie potentielle.
- ✧ Nous pouvons donc voir l'enthalpie comme de l'énergie interne qui incluerait le travail des forces pression.
- ✧ C'est la raison pour laquelle l'enthalpie est particulièrement adapté aux problèmes où la pression est bien connue et où les travaux des forces associés n'ont pas d'intérêt. C'est le cas de :
  - la calorimétrie
  - les réaction chimique (en général)
  - les machines à écoulement (comme la détente de Joule – THOMSON)

### III.2.iii – lien entre $H$ et $T$

- ✧ Considérons un système subissant une transformation isobare et ne recevant pas de travail de la part des forces autres que les forces de pression.
- ✧ Alors la relation précédente s'écrit  $\Delta H = Q_P$  soit, en version infinitésimale  $dH = \delta Q_P$ .
- ✧ L'expérience montre que pour un système homogène (donc qui contient en particulier une seule phase), lorsqu'il y a un transfert thermique, la température change.
- ✧ Nous posons alors  $dH = C_P dT$ .

La *capacité thermique à pression constante* d'un corps est définie par :

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

- ✧ La capacité thermique à pression constante représente l'énergie à fournir à un corps pour que sa température s'élève d'un degré.
- ✧ Comme les corps se dilatent, le fait d'augmenter la température va augmenter le volume, le système va donc « pousser » ce qu'il y a autour de lui et fournir de l'énergie.
- ✧ En conséquence de quoi l'énergie fournie au système par transfert thermique sert non seulement à élever la température mais aussi à dilater le corps.

Pour tout corps thermoélastique usuel :  $C_P > C_V$ .

### III.2.iv – les phases condensées

#### ★ première approximation

- ✧ Faisons une application numérique.
- ✧ Imaginons un volume  $V = 1,0 \text{ L}$  d'eau liquide à une pression et une température usuelle subissant une élévation de température de  $\Delta T = 1,0 \text{ K}$ .
- ✧ La variation d'énergie interne vaut alors  $\Delta U = m c_\ell \Delta T = 4,2 \text{ kJ}$ .
- ✧ Pour ce volume, le produit  $PV$  vaut  $PV = 10^5 \times 10^{-3} = 10^2 \text{ J}$ .
- ✧ En négligeant le produit  $PV$  dans l'état initial  $10^2 \ll 4,2 \cdot 10^3$  devant la valeur dans l'état final, il faudrait augmenter la pression jusqu'à d'environ  $P_f = \frac{\Delta U}{V} = 42 \text{ bar}$  pour que la variation  $\Delta(PV)$  soit de l'ordre de  $\Delta U$ .

Pour les phases condensées, nous pouvons écrire  $\Delta H \simeq \Delta U$ .

- ✧ En fait cela revient à (au choix) :
  - négliger le travail des forces de pression

→ négliger la dilatation

### ★ deuxième approximation

- ◇ Regardons les choses de plus près. Pour une phase condensée, les molécules sont très proches les unes des autres (bien plus que dans un gaz), il y a donc beaucoup d'interaction entre elles.
- ◇ Toutes ces interactions vont mettre en jeu de nombreuses énergie potentielles et toutes ces énergies seront, finalement, bien plus importantes que le produit  $PV$ , i.e. :

$$U \gg PV \quad \text{et} \quad H \gg PV$$

Pour les phases condensées, nous pouvons écrire  $H \simeq U$ .

- ◇ Remarquons que ce n'est pas exactement la même approximation que la précédente.

## III.3 – Autour du trio $H$ , $U$ et gaz parfait

### III.3.i – la 2<sup>e</sup> loi de JOULE

#### DEUXIÈME LOI DE JOULE

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

- ◇ En fait, c'est tout à fait normal. Écrivons ce qu'il en est pour un gaz parfait :

$$H = U + PV = U + nRT = U(T) + nRT$$

### ★ transformation quelconque

Pour un gaz parfait subissant une transformation quelconque, nous pouvons écrire sur une faible plage de température :

$$\Delta H = C_P \Delta T$$

- ◇ La démonstration est rapide. Comme la plage de température est « faible », nous pouvons considérer  $C_P \simeq C_P^{\text{te}}$  et ainsi :

$$\Delta H = \int dH = \int C_P dT = C_P \int dT = C_P \Delta T$$

### ★ détente de JOULE – THOMSON

- ◇ Imaginons que la détente d'un gaz parfait soit réalisée avec un gaz parfait.
- ◇ Alors, pour ce gaz, nous pouvons écrire  $\Delta H = 0$ .
- ◇ Et comme le gaz parfait suit la 2<sup>e</sup> loi de JOULE, alors  $\Delta T = 0$ .

La variation de température d'un gaz parfait subissant une détente de JOULE – THOMSON est nulle.

- ◇ C'est le 2<sup>e</sup> (et dernier) exemple pour lequel nous avons simultanément  $Q = 0$  et  $\Delta T = 0$ .
- ◇ Rappelons qu'interdire les transferts thermique implique en général des variations de température, tout comme l'interdiction de variation de volume va impliquer des variations de pression.

★ **résultat admis**

Un corps homogène suit les deux lois de JOULE si et seulement s'il s'agit d'un gaz parfait.

- ◇ Pour vérifier expérimentalement si un corps (un gaz en fait) suit les deux lois de JOULE, il suffit de lui faire subir les détentes de JOULE – Gay-Lussac et JOULE – THOMSON.
- ◇ Comme ces détentes se font à énergie interne et enthalpie constantes, nous avons :
  - $\Delta T = 0$  lors de la détente de JOULE – GAY-LUSSAC lorsque le gaz obéit à la première loi de JOULE
  - $\Delta T = 0$  lors de la détente de JOULE – THOMSON lorsque le gaz obéit à la deuxième loi de JOULE

### III.3.ii – version allégée de la relation de MAYER

- ◇ Dérivons l'expression de l'enthalpie :

$$H(T) = U(T) + PV = U(T) + nRT \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dH(T)}{dT} = \frac{dU(T)}{dT} + \frac{d}{dT}(nRT)$$

- ◇ Or pour un gaz parfait :

$$C_V = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \frac{dU(T)}{dT} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\partial H(T)}{\partial T} = \frac{dH(T)}{dT}$$

- ◇ Nous arrivons ainsi à  $C_P = C_V + nR$ .

Pour un gaz parfait, la RELATION DE MAYER s'écrit  $C_P - C_V = nR$ .

- ☞ *Remarque* : la vraie relation de MAYER donne la différence  $C_P - C_V$  dans le cas général.

La capacité thermique molaire à pression constante d'un gaz parfait vaut :

- $C_m = 5 \times \frac{1}{2} R$  pour un gaz monoatomique
- $C_m = 7 \times \frac{1}{2} R$  pour un gaz diatomique à des températures usuelles

### III.3.iii – réécriture de $C_P$ et $C_V$

Le rapport des capacités thermique à pression et volume constant est noté  $\gamma$ , coefficient sans dimension qui ne porte pas de nom :  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ .  
Le coefficient  $\gamma$  est caractéristique d'un corps.

Le coefficient  $\gamma$  vaut pour un gaz parfait :

→  $\gamma = \frac{5}{3}$  pour un gaz monoatomique

→  $\gamma = \frac{7}{5}$  pour un gaz diatomique à des températures usuelles

☞ *Remarque* : le coefficient  $\gamma$  est parfois appelé le coefficient isentropique pour des raisons qui s'éclaireront dans le chapitre suivant.

◇ Ce coefficient suffit à retrouver, pour un gaz parfait, les capacités thermiques à volume et pression constantes :

$$\begin{cases} \gamma = \frac{C_P}{C_V} \\ C_P - C_V = nR \end{cases} \rightsquigarrow \begin{cases} C_P - \gamma C_V = 0 \\ C_P - C_V = nR \end{cases} \rightsquigarrow \begin{cases} C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \end{cases}$$

◇ Ce n'est pas qu'il faille connaître ces relations par cœur, mais il faut savoir les retrouver.

Connaître le coefficient  $\gamma$  d'un gaz parfait c'est connaître parfaitement son comportement thermique.

## III.4 – Retour sur la transformation adiabatique

### III.4.i – loi de LAPLACE

#### LOI DE LAPLACE

Un gaz parfait subissant une transformation adiabatique et suffisamment lente obéit aux relations :

$$P V^\gamma = C^{\text{te}} ; \quad T V^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}} ; \quad T^\gamma P^{(1-\gamma)} = C^{\text{te}}$$

◇ Nous retiendrons  $P V^\gamma = C^{\text{te}}$  car c'est la plus facile à mémoriser mais nous utiliserons celle concernant les variables utiles.

◇ Pour le montrer, considérons une transformation adiabatique d'un gaz parfait en équilibre mécanique, *ie.* tel que nous puissions définir **la** pression du système.

◇ D'une part, nous avons  $dU \stackrel{\text{GP}}{=} C_V dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$ .

◇ De plus le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W \stackrel{\text{adiab}}{=} \delta W \stackrel{\text{lent}}{=} -P dV \stackrel{\text{GP}}{=} -\frac{nRT}{V} dV$$

◇ Et en regroupant :

$$-\frac{nRT}{V} dV = \frac{nR}{\gamma - 1} dT \rightsquigarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \rightsquigarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

◇ En prenant l'exponentielle, cela donne :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-(\gamma-1)} \rightsquigarrow \frac{T_2}{T_1} \times \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(\gamma-1)} = 1 \rightsquigarrow \frac{T_2 V_2^{(\gamma-1)}}{T_1 V_1^{(\gamma-1)}} = 1$$

◇ En d'autres termes  $T V^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}}$ .

◇ Pour trouver les autres relations, nous allons nous servir de la loi des gaz parfaits :

$$T \left(\frac{n R T}{P}\right)^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}} \rightsquigarrow T T^{(\gamma-1)} P^{1-\gamma} = C^{\text{te}'} \rightsquigarrow T^\gamma P^{(1-\gamma)} = C^{\text{te}'}$$

◇ De même :

$$\frac{P V}{n R} \times V^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}} \rightsquigarrow P V V^{(\gamma-1)} = C^{\text{te}'} \rightsquigarrow P V^\gamma = C^{\text{te}'}$$

⊛ le plus difficile à voir c'est si la transformation est bien du début à la fin suffisamment lente, il ne faut pas d'explosion, de chocs et, surtout, il faut un gaz tout le temps homogène ! Dans le prochain chapitre nous traduirons cette condition sous une autre forme plus intuitive.

📱 lors de la démonstration, nous avons aussi utilisé l'hypothèse  $\gamma(T) = C^{\text{te}}$ , ce qui est très fréquent car découle des hypothèses usuelles  $C_V(T)$  et  $C_P(T)$ .

### III.4.ii – vision dans le diagramme de WATT

◇ Imaginons une transformation adiabatique d'un gaz parfait dans le diagramme de WATT, une transformation que nous pouvons représenter.

◇ Comme nous pouvons la représenter, la pression est définie. Toutes les conditions sont réunies pour utiliser la loi de LAPLACE.

◇ Nous avons ainsi :

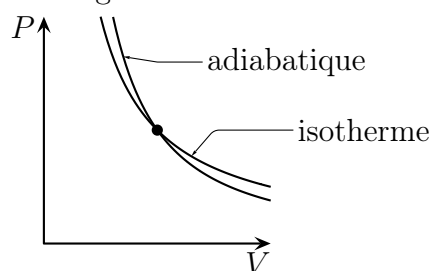
$$P V^\gamma = P_0 V_0^\gamma \rightsquigarrow P = \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} \rightsquigarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^{(\gamma+1)}} = -\gamma \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} \times \frac{1}{V} = -\gamma \frac{P}{V}$$

◇ Comparons avec une isotherme :

$$P V = n_0 R T_0 \rightsquigarrow P = \frac{n_0 R T_0}{V} \rightsquigarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{n_0 R T_0}{V^2} = -\frac{n_0 R T_0}{V} \times \frac{1}{V} = -\frac{P}{V}$$

◇ Nous pouvons donc constater que, en valeur absolue, la pente d'une adiabatique est  $\gamma$  fois plus élevée que la pente d'une isotherme.

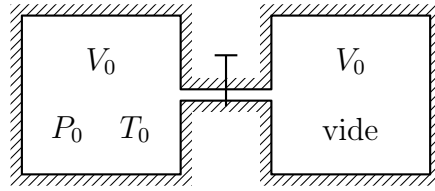
Une adiabatique se représente par une courbe plus verticale qu'une isotherme dans le diagramme de WATT.



### III.4.iii – détente de JOULE – GAY-LUSSAC, variante

#### ★ nouvelle expérience – analyse

◇ Reprenons la détente de JOULE – GAY-LUSSAC avec un gaz parfait.



- ◇ Cette fois, au lieu d'ouvrir le robinet et de le laisser ouvert jusqu'à la fin, nous allons l'ouvrir et le fermer dès que l'écoulement se sera arrêté.
- ◇ Cela change quoi ? Eh bien cela change qu'une fois le robinet fermé il n'y a plus d'échange d'énergie entre les deux enceintes : plus de travail, plus de transfert thermique.
- ◇ Or si l'écoulement s'est arrêté, cela prouve qu'il y avait équilibre mécanique, mais rien ne dit *a priori* qu'il y avait équilibre thermique, nous ne pouvons donc pas le supposer.
- ◇ S'il n'y a pas l'équilibre thermique, c'est que dans les deux enceintes, il n'y a pas la même chose, *ie.* que le système est fondamentalement divisé en deux : le gaz qui est resté à gauche et celui qui est passé à droite. C'est de cette manière que nous allons analyser les choses.
- ◇ Nous allons prendre comme grandeur de description  $P$ ,  $T$  et  $n$ , quantité de matière dans les enceintes à la fin.



- ◇ Les grandeurs pertinentes vont être  $P_0$ ,  $T_0$ ,  $V_0$  et  $\gamma$ .
- ◇ Il y a 6 inconnues, donc 6 lois à écrire :
  - les équations d'état des gaz parfaits dans les deux enceintes
  - les lois de conservation : celles de la quantité de matière et celle de l'énergie
  - l'équilibre mécanique
  - il reste une loi qui sera une loi thermodynamique ... la loi de LAPLACE
- ◇ Nous prendrons pour les applications numériques,  $T_0 = 300$  K,  $P_0 = 1,0$  bar,  $V_0 = 10$  L et  $\gamma = 1,40$ .

#### ★ arrêt de l'écoulement

- ◇ Le seul équilibre final que nous ayons à traduire, c'est l'équilibre mécanique.
- ◇ Ici, comme il n'y a pas plus d'écoulement juste avant que le robinet ne soit à nouveau fermé, cela implique  $P_1 = P_2$ .

#### ★ conservation de l'énergie

- ◇ Pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC, nous avons montré que pour le système constitué de tout ce qu'il y avait à l'intérieur des deux enceintes, nous pouvions écrire  $\Delta U = 0$ .
- ◇ Ici, en utilisant l'extensivité et le fait qu'il s'agissent de gaz parfaits, cela donne :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = n_1 C_{V,m} (T_1 - T_0) + n_2 C_{V,m} (T_2 - T_0) = \frac{n_1 R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) + \frac{n_2 R}{\gamma - 1} (T_2 - T_0)$$

- ◇ Comme  $\Delta U = 0$ , nous obtenons :

$$0 = n_1 R (T_1 - T_0) + n_2 R (T_2 - T_0) = n_1 R T_1 + n_2 R T_2 - (n_1 + n_2) R T_0 \quad \rightsquigarrow \quad P_1 V_0 + P_2 V_0 - P_0 V_0 = 0$$

- ◇ Ce qui conduit à  $P_1 = P_2 = \frac{P_0}{2} = 0,50$  bar.

★ **écoulement lent**

- ✧ En regardant uniquement le gaz resté dans le compartiment de gauche, nous pouvons constater qu'il subit une transformation adiabatique (car comme tout se passe vite, les échanges thermiques entre les deux gaz n'ont pas le temps de se faire).
- ✧ Si la transformation est rapide au niveau thermique, elle est lente au niveau mécanique : il n'y a pas d'explosion, pas de choc et, pour le gaz considéré (celui qui reste à gauche), les vitesses de l'écoulement sont loin d'atteindre celle du son.
- ✧ Nous pouvons donc utiliser la loi de LAPLACE. Comme nous ne connaissons pas bien le volume initial du gaz qui, **à la fin** reste dans le compartiment de gauche, il vaut mieux utiliser la version qui utilise  $T$  et  $P$ .
- ✧ Cela donne :

$$P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma \quad \rightsquigarrow \quad T_1 = T_0 \left( \frac{P_0}{P_1} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

- ✧ Numériquement :  $\frac{P_0}{P_1} = 2$  d'où  $T_1 = 246 \text{ K}$ .

★ **et après ?**

- ✧ Grâce à cela, nous pouvons en déduire  $n_1 = \frac{P_1 V_0}{R T_1} = 0,24 \text{ mol}$ .
- ✧ Puis, avec la conservation de matière :  $n_2 = n_0 - n_1 = 0,16 \text{ mol}$  où  $n_0 = \frac{P_0 V_0}{R T_0} = 0,40 \text{ mol}$ .
- ✧ Il reste  $T_2 = \frac{P_2 V_0}{n_2 R} = 384 \text{ K}$ .

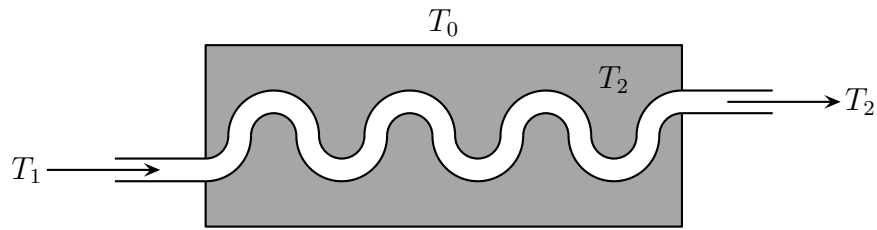
★ **il y a une variation de température !**

- ✧ Comme nous pouvons le constater, il y a une variation de température pour un gaz parfait subissant une détente de JOULE – GAY-LUSSAC !
- ✧ En fait, non, nous ne pouvons pas dire cela. Nous pouvons juste affirmer qu'il y a eu des variations locales de températures mais si nous remettons les deux enceintes en contact thermiques, alors, à la fin de tous les échanges, il y aura bien la température  $T_0$ .
- ✧ Aucun des deux gaz présents dans les enceintes ① et ② ne subit de détente de JOULE – GAY-LUSSAC :
  - ➔ le gaz qui reste dans ① ne se détend pas dans le cas le volume qu'il gagne n'était pas initialement vide ;
  - ➔ le gaz qui passe dans ② a reçu du travail par mouvement : son extrémité gauche a été poussée par le gaz restée dans ①.

## III.5 – Calorimétrie, méthode électrique

## III.5.i – dispositif – analyse

- ✧ Considérons le dispositif suivant.



- ◇ Il s'agit d'un serpentin passant dans un réservoir d'eau. Lors du fonctionnement, le serpentin est parcouru par un courant de gaz de débit massique  $D = 0,47 \text{ g.s}^{-1}$ . En régime permanent, les températures valent  $T_1 = 373 \text{ K}$  à l'entrée,  $T_2 = 310 \text{ K}$  à la sortie et pour le réservoir et  $T_0 = 293 \text{ K}$  pour l'atmosphère. La pression est constante le long du tuyau.
- ◇ La capacité thermique du réservoir a été mesurée et vaut  $C = 4,0 \text{ kJ.K}^{-1}$ .
- ◇ Le but va être de déterminer la capacité thermique du gaz qui circule sachant que le réservoir n'est pas calorifugé.

### ★ analyse

- ◇ Le gaz chaud va entrer et se refroidir au fur et à mesure qu'il parcourt le serpentin.
- ◇ L'énergie qu'il aura perdue, c'est le réservoir qui l'aura récupérée pour se réchauffer et élever sa propre température.
- ◇ En régime permanent, toute l'énergie reçue par le réservoir est retransmise dans l'atmosphère. Autrement dit, toute l'énergie perdue par la circulation de gaz est directement rejetée dans l'atmosphère.
- ◇ Dans un premier temps nous allons évaluer les pertes thermiques du réservoir.

### III.5.ii – pertes thermiques

- ◇ Pour cela, admettons qu'à ces échelles d'écarts de température, la puissance transférée est proportionnelle à  $T_0 - T$  où  $T$  est la température du réservoir et stoppons l'arrivée du gaz.
- ◇ Pendant la durée  $dt$  le réservoir va alors évoluer à pression constante, n'échangeant de l'énergie avec l'atmosphère que sous forme de transfert thermique.
- ◇ Nous avons ainsi  $dH = \delta Q = -k(T - T_0) dt < 0$ .
- ◇ De plus comme le réservoir est constitué de phases condensées,  $dH = C dT$ .
- ◇ Cela donne donc :

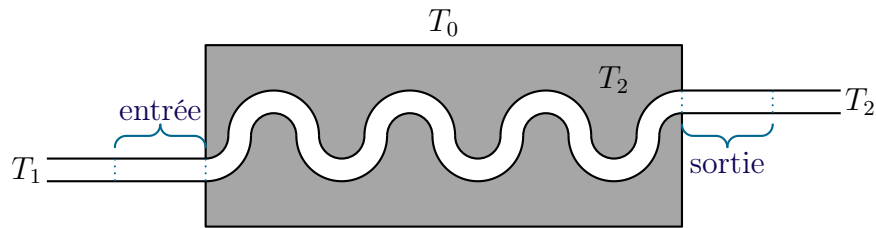
$$C dT = -k(T - T_0) dt \quad \rightsquigarrow \quad C \frac{dT}{dt} + kT = kT_0$$

- ◇ C'est une équation différentielle dont la solution est  $T(t) = (T_2 - T_0)e^{-kt/C} + T_0$ .
- ◇ Expérimentalement, pour  $t = 10 \text{ min}$ , nous mesurons  $T - T_2 = -2,0 \text{ K}$ . Nous pouvons alors en déduire  $k = 0,83 \text{ J.s}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

### III.5.iii – capacité thermique d'un gaz

- ◇ Il s'agit ici d'un dispositif à écoulement analogue à la détente de JOULE – THOMSON.
- ◇ Nous allons étudier le système fermé  $\mathcal{S}$  entre les instants  $t$  et  $t + dt$  constitué de :
  - ➔ à  $t$  : le gaz qui va entrer entre  $t$  et  $t + dt$  et tout le réservoir
  - ➔ à  $t$  : le gaz qui est sorti entre  $t$  et  $t + dt$  et tout le réservoir





◇ Le premier principe s'écrit, pour ce système  $\Delta U = Q + W$ .

### ★ conservation de la masse

- ◇ Comme le système considéré est fermé, sa masse est constante.
- ◇ Comme la masse qui est à l'intérieur du réservoir (gaz compris) est toujours la même (régime stationnaire oblige), cela implique que la masse de la portion d'entrée  $m_e$  est égale à la masse de la portion de sortie  $m_s$ .
- ◇ Nous le noterons  $m_e = m_s \stackrel{\text{not}}{=} m$ .

### ★ réécrire $\Delta U$

◇ Par exentivité, nous pouvons écrire :

$$\Delta U = U_s + \cancel{U_{\text{res}}(t+dt)} - U_e - \cancel{U_{\text{res}}(t)} \stackrel{\text{R.S.}}{=} U_s - U_e = m u_e - m u_s = m (u_s - u_e)$$

◇  $u_e$  et  $u_s$  sont les énergies internes massiques.

### ★ réécrire $W + Q$

- ◇ Les seules forces qui travaillent sont les forces pressantes à l'entrée et à la sortie.
- ◇ Cela donne :

$$\begin{aligned} W + Q &= W_{p,e} + W_{p,s} + Q = +P_e S \ell_e - P_s S \ell_s + Q \\ &= P_e V_e - P_s V_s + k (T_0 - T_2) dt = m (P_e \mathcal{V}_e - P_s \mathcal{V}_s) + k (T_0 - T_2) dt \end{aligned}$$

◇  $\mathcal{V}_e$  et  $\mathcal{V}_s$  sont les volumes massiques.

### ★ rassemblement

◇ Nous obtenons ainsi :

$$m (u_s - u_e) = m (P_e \mathcal{V}_e - P_s \mathcal{V}_s) + k (T_0 - T_2) dt \quad \rightsquigarrow \quad m (h_s - h_e) = +k (T_0 - T_2) dt$$

◇ Et en divisant par  $dt$  :  $D (h_s - h_e) = k (T_0 - T_2)$ .

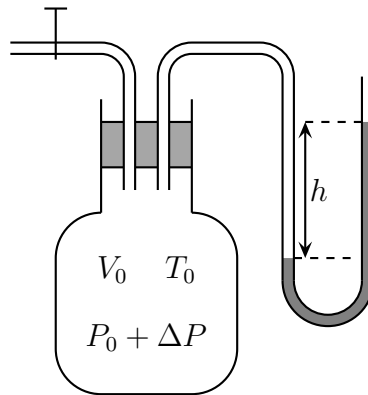
◇ En assimilant le gaz à un gaz parfait, cela donne :

$$D c_P (T_2 - T_1) = k (T_0 - T_2) \quad \rightsquigarrow \quad c_P = \frac{k (T_0 - T_2)}{D (T_2 - T_1)} = 0,46 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

## III.6 – Mesure de $\gamma$ , méthode de CLÉMENT – DÉSORMES

### III.6.i – dispositif – analyse

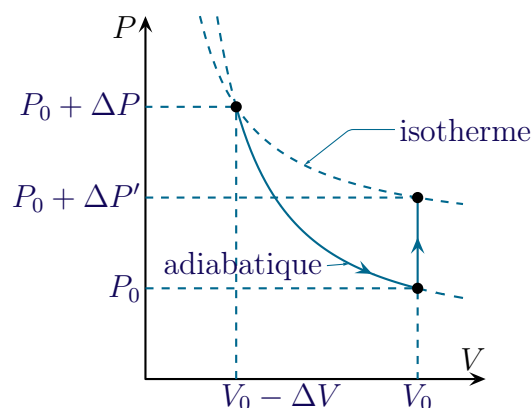
◇ Considérons le dispositif suivant.



- ◇ Nous montrerons dans un chapitre ultérieur que la différence de hauteur de liquide dans le tube coudé est proportionnel à la différence de pression entre l'intérieur du ballon et l'atmosphère.
- ◇ Au début, il y a une légère surpression dans le ballon. Le robinet est ouvert : du gaz s'échappe et aussitôt que la pression est équilibrée (une fraction de seconde) le robinet est refermé. En attendant un peu, nous pouvons voir une surpression se réinstaller.
- ◇ Pour interpréter, nous allons regarder un système que nous pouvons suivre du début à la fin { le gaz qui reste à la fin dans le ballon }

### III.6.ii – représentation dans le diagramme de WATT

- ◇ Initialement, le gaz qui reste *in fine* dans le ballon a un volume  $V_0 - \Delta V$  et une température  $T_0$  (équilibre thermique avec l'atmosphère) et il y a une légère surpression  $P_0 + \Delta P$ .
- ◇ Lors de l'ouverture du robinet, le gaz se détend si rapidement que nous pouvons considérer la transformation adiabatique. À la fin, le volume est parfaitement connu (par définition du système)  $V_0$  et la pression est  $P_0$  par équilibre mécanique (il n'y a plus d'écoulement). Comme la transformation est adiabatique et qu'il s'agit d'une détente, nous sommes en droit d'imaginer que la température a légèrement baissé  $T_0 - \Delta T$ .
- ◇ L'attente permet à l'équilibre thermique de se rétablir. Nous avons donc à la fin  $T_0$ , évidemment  $V_0$  et une nouvelle surpression  $P_0 + \Delta P'$  correspondant à  $h'$ .



- ◇ Le but va être d'exprimer le coefficient  $\gamma$  en fonction de  $h$  et  $h'$ .

- ◇ La représentation des transformations dans le diagramme de WATT permet de faire apparaître deux inconnues naturelles :  $\Delta P'$  et  $\Delta V$ . Ces deux inconnues sont naturelles car ce sont les coordonnées des points placés.  $\Delta P$  n'est pas une inconnue car c'est la condition initiale.
- ◇ Pour déterminer ces deux inconnues, il nous faudra exprimer deux lois :
  - le fait que les points  $(P_0 + \Delta P, V_0 - \Delta V)$  et  $(P_0, V_0)$  soient sur la même adiabatique
  - le fait que les points  $(P_0 + \Delta P, V_0 - \Delta V)$  et  $(P_0 + \Delta P', V_0)$  soient sur la même isotherme
- ◇ Le résultat de  $\Delta P'$  en fonction de  $\Delta P$  devrait naturellement faire intervenir  $\gamma$ . Il ne restera plus qu'à l'isoler.

### III.6.iii – expression de $\gamma$

#### ★ sur l'adiabatique

- ◇ Il s'agit d'un gaz parfait, la transformation est adiabatique et, parce qu'elle est suffisamment lente au niveau mécanique, nous pouvons considérer que le gaz **qui reste dans la bonbonne** est en équilibre mécanique.
- ◇ Nous pouvons donc écrire la loi de LAPLACE :  $P V^\gamma = C^{\text{te}}$ . Cela donne :

$$(P_0 + \Delta P) (V_0 - \Delta V)^\gamma = P_0 V_0^\gamma \quad \rightsquigarrow \quad \left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{\Delta V}{V_0}\right)^\gamma = 1$$

- ◇ Et en utilisant le fait que  $\Delta P \ll P_0$  et  $\Delta V \ll V_0$  :

$$\left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) \left(1 - \gamma \frac{\Delta V}{V_0}\right) = 1 \quad \rightsquigarrow \quad 1 + \frac{\Delta P}{P_0} - \gamma \frac{\Delta V}{V_0} + \text{néglig} = 1 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\Delta P}{P_0} = \gamma \frac{\Delta V}{V_0}$$

#### ★ sur l'isotherme

- ◇ Faisons la même chose sur l'isotherme :

$$(P_0 + \Delta P) (V_0 - \Delta V) = (P_0 + \Delta P') V_0 \quad \rightsquigarrow \quad \left(1 + \frac{\Delta P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{\Delta V}{V_0}\right) = 1 + \frac{\Delta P'}{P_0}$$

- ◇ Développons à l'ordre 1 :

$$1 + \frac{\Delta P}{P_0} - \frac{\Delta V}{V_0} + \text{néglig} = 1 + \frac{\Delta P'}{P_0} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{\Delta P}{P_0} - \frac{\Delta P'}{P_0} = \frac{\Delta V}{V_0}$$

#### ★ rassemblement

- ◇ Nous cherchons uniquement  $\Delta P'$ , il faut donc éliminer  $\Delta V$ . Cela donne :

$$\frac{\Delta P}{P_0} - \frac{\Delta P'}{P_0} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta P}{P_0} \quad \rightsquigarrow \quad \gamma \Delta P - \gamma \Delta P' = \Delta P$$

- ◇ Et ainsi  $\Delta P' = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \Delta P$ .

- ◇ Oui, sauf que nous voulions  $\gamma$ . Cela donne :  $\gamma = \frac{\Delta P}{\Delta P - \Delta P'} = \frac{h}{h - h'}$ .

- ◇ Ce résultat est très simple !

- ◇ Cela dit, bien que l'expérience soit simple, assurer une étanchéité suffisante de la bonbonne n'est pas, en revanche, très facile expérimentalement.

# Autour du premier principe

## Au niveau du cours

### ★ Les définitions

◇ Sont à savoir :

- système fermé, ouvert, transformation, état, pression, température, volume
- chaleur, travail, transfert thermique
- énergie totale, énergie interne
- cylindre, piston, chambre, turbine, compresseur
- phase condensée, gaz, gaz parfait
- énergie interne, enthalpie
- capacité thermique (ou calorifique) à volume constant, à pression constante
- thermostat, source de chaleur, pressostat
- monotherme, monobare, isotherme, isobare, isochore, adiabatique, polytropique
- le coefficient  $\gamma$

### ★ Les grandeurs

◇ Connaitre :

- la capacité thermique massique de l'eau liquide
- les capacités thermiques molaires à volume et pression constante des gaz parfaits mono et diatomique
- l'unité de l'énergie interne, de l'enthalpie, du transfert thermique

### ★ Les lois

◇ Connaitre :

- et savoir prendre en compte les deux formes sous lesquelles se répartit l'énergie totale
- et savoir repérer les deux types de transferts énergétiques : avec et sans mouvement visibles
- l'équation d'état des phases condensées, des gaz parfaits
- le comportement énergétique ( $\Delta U$  et  $\Delta H$ ) des phases condensées, des gaz parfaits
- les deux lois de JOULE et leurs traductions formelles
- la relation de MAYER appliquée au gaz parfait
- la loi de LAPLACE et ses conditions d'application

### ★ la phénoménologie

◇ Connaitre :

- la différence fondamentale entre la chaleur et la température et savoir les dissocier dans les raisonnements
- savoir interpréter l'énergie interne au niveau microscopique
- la phénoménologie des transferts thermiques (lenteur, contact)
- la phénoménologie de l'équilibre mécanique (pression dans un gaz)

### ★ les exemples fondamentaux

◇ Connaitre et savoir refaire :

- la détente de JOULE – GAY-LUSSAC, application aux gaz parfaits

→ la détente de JOULE – THOMSON, application aux gaz parfaits

## Au niveau de l'analyse

### ★ Analyse physique

◇ Il faut savoir :

- repérer les différents types de transformation et les traduire formellement
- savoir repérer et décrire un état d'équilibre (mécanique ou thermique)

### ★ Analyse technique

◇ Il faut savoir :

- définir de manière explicite et non ambiguë un système fermé
- décrire un système thermodynamique par les variables pertinentes ( $T$  pour les phases condensées,  $(P,V)$  ou  $(P,T)$  pour les gaz)

## Au niveau des savoir-faire

### ★ outils mathématiques

◇ Connaître parfaitement :

- la différence de signification (donc d'utilisation dans les calculs) entre  $d$  et  $\delta$
- la différence de signification (donc d'utilisation dans les calculs) entre  $\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V$  et  $\frac{dU}{dT}$

### ★ petits gestes

◇ Il faut savoir :

- calculer le travail des forces pressante lorsqu'il y a ou non équilibre mécanique
- représenter n'importe quel type de transformation d'un gaz (notamment parfait) dans le diagramme de WATT
- interpréter le travail reçu (notamment lors d'un cycle) dans un diagramme de WATT

### ★ exercices classiques

◇ Savoir refaire :

- l'exemple de la masse rajoutée sur le piston
- les études calorimétriques

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Vision globale du premier principe</b>	<b>1</b>
I-1	Phénoménologie . . . . .	1
I-1.i	transformer du chaud en mouvement . . . . .	1
I-1.ii	transformer du mouvement en chaud ou en froid . . . . .	1
I-1.iii	chauffer sans chauffer . . . . .	2
I-1.iv	première morale . . . . .	2
I-2	Principe de conservation . . . . .	2
I-2.i	une des lois les plus fondamentales de la physique . . . . .	2
I-2.ii	version très édulcorée du premier principe . . . . .	3
I-2.iii	première lecture . . . . .	3
I-2.iv	les transferts thermiques . . . . .	3
	les différents types . . . . .	4
	phénoménologie de la conduction . . . . .	4
	équilibre thermique . . . . .	5
I-3	Utiliser le premier principe . . . . .	5
I-3.i	décrire un système thermodynamique . . . . .	5
	température . . . . .	5
	pression . . . . .	6
	volume . . . . .	6
	système thermoélastique . . . . .	6
I-3.ii	analyse physique d'un problème thermodynamique . . . . .	6
I-4	Application aux liquides et solides . . . . .	7
I-4.i	ce sont des phases condensées . . . . .	7
	équation d'état . . . . .	7
	énergie interne . . . . .	7
	description . . . . .	8
I-4.ii	transfert thermique sans travail . . . . .	8
	dispositif – expérience . . . . .	8
	résultat expérimental . . . . .	10
	mesure de la capacité thermique massique du cuivre . . . . .	10
I-4.iii	travail sans transfert thermique . . . . .	11
I-5	Application aux gaz . . . . .	12
I-5.i	gaz parfait . . . . .	12
	phénoménologie des gaz . . . . .	12
	équation d'état d'un gaz parfait . . . . .	12
	énergie interne . . . . .	13
	description . . . . .	13
I-5.ii	transfert thermique sans travail . . . . .	13
I-5.iii	travail sans transfert thermique . . . . .	14
	état initial . . . . .	15
	état final . . . . .	15
	morale . . . . .	16
I-5.iv	exemple fondamental : détente de JOULE – GAY-LUSSAC . . . . .	16
	dispositif . . . . .	16
	évolution . . . . .	17
	le cas trop particulier des gaz parfaits . . . . .	17
I-6	Interprétation microscopique de l'énergie interne . . . . .	17
I-6.i	un certain théorème de l'énergie cinétique . . . . .	17

I-6·ii	réécrire le terme énergétique . . . . .	17
	réécrire $W_{\text{int}}$ . . . . .	17
	réécrire $W_{\text{ext}}$ . . . . .	18
	réécrire $\Delta E_c$ . . . . .	18
	rassemblement . . . . .	18
I-6·iii	réécrire le terme d'échange énergétique . . . . .	18
I-6·iv	lecture . . . . .	18
<b>II</b>	<b>Vision par à pas des évolutions</b>	<b>20</b>
II-1	Le premier principe, version complète . . . . .	20
II-1·i	énoncé . . . . .	20
	le vrai . . . . .	20
	version utilitaire usuelle . . . . .	20
	version utilitaire infinitésimale . . . . .	20
II-1·ii	lecture . . . . .	20
	postulat de l'extensivité . . . . .	20
	postulat de la fonction d'état . . . . .	21
	équilibres d'un système . . . . .	22
II-2	De nouvelles transformations . . . . .	23
II-2·i	définir l'extérieur . . . . .	23
II-2·ii	les mono caractérisent l'extérieur . . . . .	24
II-2·iii	les iso caractérisent le système . . . . .	24
II-2·iv	les autres . . . . .	25
II-3	Transferts énergétiques élémentaires . . . . .	25
II-3·i	transferts thermiques à volume constant . . . . .	25
II-3·ii	travail fourni par les forces pressantes . . . . .	26
	cas favorable du système confiné en équilibre mécanique . . . . .	27
	pression « extérieure » . . . . .	27
II-3·iii	les autres . . . . .	28
	travail électrique . . . . .	28
	allongement d'une corde . . . . .	28
II-4	Représenter une transformation . . . . .	28
II-4·i	diagramme de WATT . . . . .	28
	présentation . . . . .	29
	transformations usuelles . . . . .	29
II-4·ii	lire le diagramme de WATT . . . . .	29
	voir le travail fourni . . . . .	29
	cas des cycles . . . . .	30
II-4·iii	comparaison entre deux chemins . . . . .	31
	description . . . . .	31
	premier chemin : isotherme puis isochore . . . . .	32
	deuxième chemin : isochore puis isotherme . . . . .	33
	morale . . . . .	34
<b>III</b>	<b>Vers une nouvelle fonction d'état</b>	<b>35</b>
III-1	Exemple fondamental : détente de JOULE – THOMSON . . . . .	35
III-1·i	ce dispositif aussi . . . . .	35
III-1·ii	... conserve quelque chose . . . . .	35
	le premier principe . . . . .	35
	réécrire la variation d'énergie . . . . .	36

	le travail reçu . . . . .	36
	rassemblement . . . . .	36
III.2	Enthalpie . . . . .	36
III.2.i	expression . . . . .	36
III.2.ii	lien entre $H$ et $Q$ pour une monobare entre deux états d'équilibre . . . . .	37
	exemple . . . . .	37
	interprétation . . . . .	37
III.2.iii	lien entre $H$ et $T$ . . . . .	38
III.2.iv	les phases condensées . . . . .	38
	première approximation . . . . .	38
	deuxième approximation . . . . .	39
III.3	Autour du trio $H$ , $U$ et gaz parfait . . . . .	39
III.3.i	la 2 <sup>e</sup> loi de JOULE . . . . .	39
	transformation quelconque . . . . .	39
	détente de JOULE – THOMSON . . . . .	39
	résultat admis . . . . .	40
III.3.ii	version allégée de la relation de MAYER . . . . .	40
III.3.iii	réécriture de $C_P$ et $C_V$ . . . . .	40
III.4	Retour sur la transformation adiabatique . . . . .	41
III.4.i	loi de LAPLACE . . . . .	41
III.4.ii	vision dans le diagramme de WATT . . . . .	42
III.4.iii	détente de JOULE – GAY-LUSSAC, variante . . . . .	43
	nouvelle expérience – analyse . . . . .	43
	arrêt de l'écoulement . . . . .	43
	conservation de l'énergie . . . . .	43
	écoulement lent . . . . .	44
	et après ? . . . . .	44
	il y a une variation de température ! . . . . .	44
III.5	Calorimétrie, méthode électrique . . . . .	44
III.5.i	dispositif – analyse . . . . .	44
	analyse . . . . .	45
III.5.ii	pertes thermiques . . . . .	45
III.5.iii	capacité thermique d'un gaz . . . . .	45
	conservation de la masse . . . . .	46
	réécrire $\Delta U$ . . . . .	46
	réécrire $W + Q$ . . . . .	46
	rassemblement . . . . .	46
III.6	Mesure de $\gamma$ , méthode de CLÉMENT – DÉSORMES . . . . .	47
III.6.i	dispositif – analyse . . . . .	47
III.6.ii	représentation dans le diagramme de WATT . . . . .	47
III.6.iii	expression de $\gamma$ . . . . .	48
	sur l'adiabatique . . . . .	48
	sur l'isotherme . . . . .	48
	rassemblement . . . . .	48



# Thermodynamique

## Chapitre 4

### Autour du second principe

# Autour du second principe

Montrer les vidéos.

Les vidéos que nous avons vues respectent à la lettre le premier principe à savoir qu'il n'y a pas de création d'énergie mais uniquement des échanges. Pourtant nous avons pu constater que ces vidéos n'étaient pas naturelles, *ie.* que même si l'énergie se conservait, et elle ne peut que se conserver, quelque chose n'allait pas!

Ce quelque chose, c'est le sens des transferts énergétiques.

En effet, le premier principe explique, en substance, que tout ce que donne quelqu'un est récupéré par quelqu'un d'autre. Mais ce principe ne dit pas qui donne à qui! C'est là tout l'utilité du second principe.

Dans ce chapitre, nous allons ainsi voir tout d'abord comment réaliser des bilans qui permettront, d'une certaine manière, de quantifier ce que nous allons appeler la réversibilité des transformations. Dans une deuxième partie, nous explorerons un peu plus profondément le caractère explicatif et prévisionnel de ce second principe.

## I – Bilans entropiques

### I.1 – Phénoménologie de la réversibilité

#### I.1.i – vision expérimentale

##### ★ définitions

Une transformation est dite *réversible* si son évolution, renversée dans le temps est plausible.

- ◇ Il existe d'autres définitions de la réversibilité qui sont évidemment toutes équivalentes.
- ◇ Le plus important à retenir, c'est qu'il s'agit là d'une définition **intuitive** car il est question de plausibilité! Il va donc falloir faire preuve d'imagination pour déterminer si une transformation est réversible ou non : il faudra d'une part visualiser toute la transformation et ensuite inverser le film dans sa tête.

##### ★ sources d'irréversibilité

- ◇ Les sources d'irréversibilités sont nombreuses.
- ◇ Les frottements, les dissipations d'énergie mécanique, comme les chocs. Exemple : un stylo qui tombe.
- ◇ Une non homogénéité de constitution. Exemple : de l'encre mélangé dans un verre.
- ◇ Une non homogénéité de température. Exemple : le glaçon qui fond dans l'eau.
- ◇ Une réaction chimique. Exemple : la combustion d'un bout de bois.

#### I.1.ii – ne pas confondre la réversibilité avec autre chose

- ◇ Il est souvent dit qu'une transformation réversible doit être « lente ». Ce n'est pas entièrement vrai, même si ce n'est pas entièrement faux.
- ◇ En fait, il faut qu'il y ait tout le temps un certain équilibre, notamment thermique.

- ✧ Si les effets thermiques sont négligeables et que seul reste l'aspect mécanique, alors la transformation peut être relativement rapide.
- ✧ « Relativement » rapide car il ne faut pas que la transformation (*ie.* le mouvement) soit **trop** rapide, sinon, les frottements interviennent.

### ★ quasistaticité

Une transformation est dite *quasistatique* si le système subissant la transformation est toujours en équilibre thermodynamique.

- ✧ Quelque part, il faut que cela soit suffisamment lent, surtout s'il y a des effets thermiques.

Pour qu'une transformation soit quasistatique, il **faut** que le système soit constamment homogène en pression et en température.

- ✧ Bien sûr une transformation quasistatique n'est pas forcément réversible.
- ✧ Contre exemple : un ressort détendu au delà de sa limite d'élasticité.

### ★ renversabilité

Une transformation est dite *renversible* s'il est possible, à partir de l'état final de revenir à l'état initial par une autre transformation.

- ✧ Autrement dit, une transformation est renversible si *d'une manière ou d'une autre* il est possible de revenir au début.
- ✧ Ici aussi, une transformation renversible n'est pas forcément réversible.
- ✧ Par exemple le glaçon qui fond dans l'eau : il est possible de récupérer l'eau fondue et de la regeler. Il s'agit donc bien d'une transformation renversible mais non réversible.

## I.2 – Quantifier l'irréversibilité

### I.2.i – une nouvelle fonction d'état

- ✧ C'est une version du second principe.

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive notée  $S$  appelée *entropie* et en  $\text{J.K}^{-1}$  telle que, lors d'une transformation infinitésimale :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{où :}$$

- $\delta S_e$  est l'entropie échangée qui vaut  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{front}}}$  avec  $\delta Q$  le transfert thermique traversant la frontière du système à la température  $T_{\text{front}}$
- $\delta S_c$  est l'entropie créée qui vaut  $\delta S_c = 0$  pour une transformation réversible et  $\delta S_c > 0$  pour une transformation irréversible

- ✧ Remarquons tout d'abord qu'il n'est pas très facile d'interpréter microscopiquement ce qu'est l'entropie. C'est faisable (nous le ferons dans le premier chapitre), mais nous nous contenterons pour le moment de l'interprétation phénoménologique de la réversibilité.

- ◇ Rappelons en effet que les interprétations microscopiques ne sont pas intrinsèquement utiles à l'échelle macroscopique car ce ne sont que des interprétations et pas des lois en elles-mêmes.
- ◇ Nous pouvons constater que l'entropie, au contraire de l'énergie interne, est une grandeur qui peut être créée.

Il est impossible de détruire de l'entropie.

- ⊛ ne pas se tromper dans l'interprétation : il est possible de diminuer l'entropie pour un système. Mais pour ce faire, il faudra que ce système échange **plein** d'entropie avec quelqu'un d'autre !
- ◇ C'est une loi unique en son genre en physique : l'entropie ne peut pas être détruite.
- ◇ C'est cette loi qui va en fait imposer le sens des échanges énergétiques : ils devront se faire de telle sorte que l'entropie soit créée !
- ◇ Si à un moment, dans un exercice, nous trouvons  $\delta S_c < 0$  ou  $S_c = \int \delta S_s < 0$ , alors :
  - il y a une erreur de calcul quelque part
  - la transformation envisagée n'est pas physiquement possible
- ◇ À ce stade là, il est normal de trouver cette fonction entropie bizarre, car elle l'est, bizarre : nous ne savons pas trop encore ce que c'est, ni pourquoi elle est en  $\text{J.K}^{-1}$  ni le lien avec le fait qu'une feuille ne puisse pas être déchifonnée ou que le froid réchauffe le chaud. Et pourtant ...
- ◇ Historiquement, le second principe a été « inventé » avant le premier.

## I.2.ii – la question de la température de frontière

- ◇ Lorsqu'il nous faudra faire des bilans entropiques, *ie.* lorsque pour une transformation il faudra calculer  $\Delta S$ ,  $S_e$ ,  $S_c$ , il faudra à un moment ou à un autre se poser la question de la température de frontière.

### ★ transformation réversible

Pour une transformation réversible, la température de frontière est égale à la température du système.

$$T_{\text{front}} = T$$

- ◇ C'est normal : s'il y a réversibilité, alors il y a quasistaticité et, donc, homogénéité de la température.

### ★ contact avec un thermostat

Lors d'une transformation d'un système en contact avec un thermostat, la température de la frontière est égale à la température du thermostat.

$$T_{\text{front}} = T_{\text{thst}}$$

- ◇ C'est normal aussi : le thermostat, c'est le chef des températures, c'est lui qui impose. Et il commence par sa frontière.
- ⊛ faire très attention à la température à la frontière et au choix du système !
- ◇ Avec un gaz – cylindre – atmosphère, le thermostat, c'est l'atmosphère, il impose donc sa température entre le cylindre et lui. Pas forcément entre le gaz et lui !

## ★ autres cas

- ✧ Pour les autres cas, comme par exemple celui du contact entre deux solides de température différentes, il faudra faire du cas par cas, notamment faire des hypothèses sur la température à la frontière.

## I.2.iii – du point de vue du thermostat

- ✧ Lorsque nous nous intéressons exclusivement au thermostat, nous pouvons constater que la température de sa frontière est égale à sa température à lui.
- ✧ Autrement dit, en tant que système étudié, sa température est uniforme.
- ✧ Or un thermostat a un seul rôle : thermique.
- ✧ Nous pouvons donc en conclure que le thermostat est toujours en équilibre thermique avec l'extérieur, ou encore que ...

Un thermostat subit des transformations réversibles.

## I.2.iv – une nouvelle transformation : l'isentropique

Une transformation adiabatique réversible est isentropique mais une transformation isentropique n'est pas forcément adiabatique réversible.

- ✧ C'est immédiat à partir du bilan entropique :

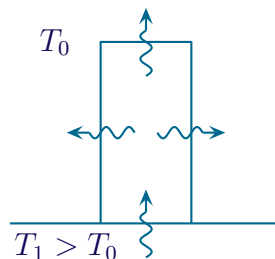
$$dS = \delta S_e + \delta S_c \stackrel{\text{adiab}}{=} \delta S_c \stackrel{\text{rév}}{=} 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS = 0 \quad \rightsquigarrow \quad S = C^{\text{te}}$$

☞ *Remarque* : ne pas confondre  $\Delta S = 0$  et  $dS = 0$ . Il est possible d'avoir une transformation non isentropique, *ie.* telle que  $dS \neq 0$  mais telle que  $\Delta S = 0$ . C'est le cas par exemple des cycles.



ce n'est pas parce qu'une transformation est isentropique qu'elle est adiabatique réversible.

- ✧ Exemple de transformation non adiabatique et non réversible mais isentropique : un barreau métallique chauffé à sa base.



- ✧ En régime permanent stationnaire l'état du barreau n'évolue plus, donc son entropie est constante, *ie.*  $dS = 0$ .
- ✧ En revanche, le barreau échange de l'énergie par transfert thermique donc ce n'est pas une transformation adiabatique.
- ✧ Enfin les échanges thermiques se font des températures élevées vers les températures basses ce qui est bien irréversible.
- ✧ Ceci étant, l'auteur cherche encore et toujours une évolution **libre** et donc **spontanée** isentropique mais non adiabatique – réversible.

## I.3 – Identité thermodynamique

### I.3.i – une relation ...

- ◇ Considérons un système thermoélastique décrit par  $P, V, T$  :
  - l'énergie interne est une fonction d'état, *ie.* dépend de l'état du système
  - l'entropie est une fonction d'état, *ie.* dépend de l'état du système
  - l'enthalpie est une fonction d'état, *ie.* dépend de l'état du système
  - $P$ ,  $V$  et  $T$  dépendent de l'état du système
- ◇ Avec toutes ces grandeurs qui dépendent de l'état du système, il est raisonnable d'envisager le fait qu'il existe des relations entre elles, *ie.* que lorsqu'il se passe quelque chose, cela a des répercussions partout et, donc, que ces répercussions soient intrinsèquement liées.
- ◇ C'est bien le cas.

Pour toute transformation infinitésimale d'un système thermoélastique fermé et homogène, nous pouvons écrire l'identité thermodynamique :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

- ◇ Il s'agit là peut-être d'une des relations les plus fortes de thermodynamique puisqu'elle concerne des grandeurs *a priori* plus ou moins indépendantes.
- ◇ En fait en manipulant cette relation et en faisant des hypothèses raisonnables sur les fonction  $S$ ,  $U$ ,  $P$ , ... il est possible de trouver une quantité incroyable d'autres relations !

### I.3.ii – ... trouvée dans un cas particulier

- ◇ En guise d'illustration, nous allons trouver cette relation dans un cas particulier : celle de la transformation réversible.
- ◇ Considérons une transformation infinitésimale réversible d'un système thermoélastique globalement au repos et écrivons le premier principe :

$$dE_{\text{tot}} = dU = \delta Q + \delta W$$

- ◇ Dans le cas d'un système ne recevant que des travaux par forces pressantes, nous pouvons écrire  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ . Or il y a réversibilité, donc quasistaticité, donc  $P_{\text{ext}} = P$ . Cela donne  $\delta W = -P dV$ .
- ◇ De plus, comme il y a réversibilité,  $\delta S_c = 0$  et  $T_{\text{front}} = T$ , ce qui amène à  $dS = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$  puis à  $\delta Q = T dS$ .
- ◇ Finalement  $dU = T dS - P dV$  puis, en isolant  $dS$  :  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$ .
- ⚠ il ne faut surtout pas généraliser  $\delta W = -P dV$  et  $\delta Q = T dS$  : ce n'est vrai que dans le cas ultra particulier de la transformation **réversible** !
- ◇ Il ne s'agit pas là d'une véritable démonstration, mais d'un cas particulier : rien ne dit pourquoi ce résultat est généralisable aux transformations non réversibles. Nous verrons plus tard une démonstration.

**I.3.iii – les variantes :  $dU$  et  $dH$** 

Pour toute transformation infinitésimale d'un système thermoélastique fermé et homogène, nous pouvons écrire les identités thermodynamiques :

$$dU = T dS - P dV \quad \text{et} \quad dH = T dS + V dP$$

- ◇ Pour  $dU$ , il suffit de l'isoler à partir de  $dS$ .
- ◇ En ce qui concerne  $dH$ , nous avons :

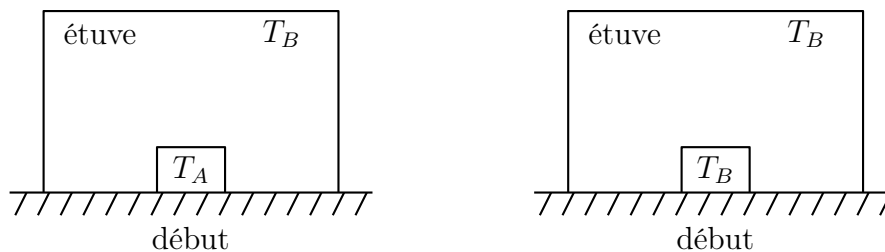
$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = T dS - P dV + P dV + V dP = T dS + V dP$$

**I.3.iv – utilité pratique**

- ◇ Rappelons que ces relations sont valables quelles que soient les transformations. C'est ça qui constitue tout leur intérêt.
- ◇ Lorsque nous voudrions calculer l'expression de  $\Delta S$ , nous pourrions faire appel à ces identités thermodynamiques.

**I.4 – Un morceau de métal dans une étuve****I.4.i – situation – analyse**

- ◇ Un métal, initialement à la température  $T_A$  est mis dans une étuve à la température  $T_B$ .



- ◇ Nous allons rechercher l'état final et faire les bilans entropiques pour la pierre, l'étuve et l'univers

**★ analyse**

- ◇ Analyse physique. Ici l'étuve va jouer le rôle d'un thermostat en gardant sa température constante. Les grandeurs caractéristiques sont  $T_A$ ,  $T_B$  et  $C$ , capacité thermique du métal.
- ◇ Analyse technique. Rien d'extraordinaire ici, nous allons suivre une phase condensée et nous allons décrire son état par sa température.



- ◇ En ce qui concerne l'état final, le métal doit être en équilibre avec l'étuve donc  $T_f = T_B$ .

**I.4.ii – bilan entropique pour le métal**

- ◇ Quel que soit le système pour lequel nous faisons un bilan entropique, nous allons toujours commencer par le plus facile. Ici, pour une phase condensée « normale », il s'agit de la variation d'entropie.

### ★ variation d'entropie

- ◇ Pour le métal, nous pouvons remarquer qu'elle est homogène aussi bien dans l'état initial que dans l'état final, nous pouvons donc écrire l'identité thermodynamique :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

- ◇ Or il s'agit d'une phase condensée pour laquelle nous négligeons toujours les effets de la dilatation, *ie.*  $dV = 0$ .
- ◇ De plus, pour une phase condensée, nous savons que  $dU = C dT$ .
- ◇ Il reste :

$$dS = C \frac{dT}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S_{\text{mét}} = \int_{\text{début}}^{\text{fin}} C \frac{dT}{T} = C \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T}$$

- ◇ Et ainsi  $\boxed{\Delta S_{\text{mét}} = C \ln \frac{T_B}{T_A}}$ .

### ★ entropie échangée

- ◇ Écrivons l'entropie échangée à partir de son expression :

$$S_{\text{e,mét}} = \int \delta S_{\text{e,mét}} = \int \frac{\delta Q_{\text{mét}}}{T_{\text{front,mét}}}$$

- ◇ Il s'agit du calcul d'une entropie échangée qui n'est pas une fonction d'état. Pour ce faire il faut donc regarder la transformation réelle.
- ◇ Or dans la transformation réelle, le métal est en contact avec un thermostat. Nous pouvons donc dire que sa température de frontière vaut  $T_{\text{front,mét}} = T_B$ .
- ◇ Nous obtenons ainsi :

$$S_{\text{e}} = \int \frac{\delta Q_{\text{mét}}}{T_B} = \frac{1}{T_B} \int \delta Q_{\text{mét}} = \frac{Q_{\text{mét}}}{T_B}$$

- ◇ Reste à déterminer le transfert thermique  $Q_{\text{mét}}$  reçu par le métal. Pour cela, rien de tel qu'un bon premier principe :

$$\Delta U_{\text{mét}} = Q_{\text{mét}} + W_{\text{mét}}$$

- ◇ Or le métal est indilatable donc  $W_{\text{mét}} = 0$  et comme il s'agit d'un corps condensé  $\Delta U = C \Delta T$ .

- ◇ Il reste  $Q_{\text{mét}} = C (T_B - T_A)$ , ce qui donne  $S_{\text{e,mét}} = C \frac{T_B - T_A}{T_B}$

- ◇ Finalement :  $\boxed{S_{\text{e,mét}} = C \left( 1 - \frac{T_A}{T_B} \right)}$ .

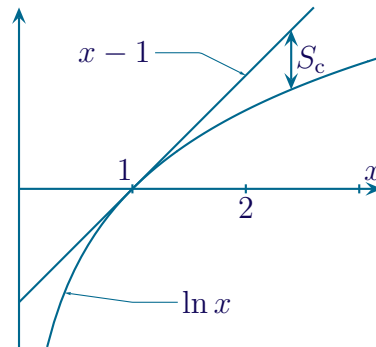
### ★ entropie créée

- ◇ Il n'y a pas de formule pour trouver directement l'entropie créée, nous devons simplement utiliser la relation du bilan, à savoir :

$$\Delta S_{\text{mét}} = S_{\text{e,mét}} + S_{\text{c,mét}} \quad \rightsquigarrow \quad S_{\text{c,mét}} = \Delta S_{\text{mét}} - S_{\text{e,mét}} = C \left( \ln \frac{T_B}{T_A} - 1 + \frac{T_A}{T_B} \right)$$



- ◇ Introduisons  $x \stackrel{\text{not}}{=} \frac{T_A}{T_B}$ .
- ◇ Alors l'entropie créée se réécrit  $S_{c,\text{mét}} = C(x - 1 - \ln x)$  et représentons-la graphiquement.



- ◇ Nous pouvons constater que la transformation pour la pierre est toujours irréversible quelle que soit sa température initiale, *ie.* que l'étuve la réchauffe  $x < 1$  ou la refroidisse  $x > 1$ . C'est normal : les transferts thermiques vont des températures élevées vers les températures basses et visionner le film à l'envers les feraient aller dans l'autre sens, *ie.* dans un sens non naturel.
- ◇ La seule possibilité pour que la transformation ne soit pas irréversible, c'est d'avoir  $x = 1$ , *ie.* d'avoir une température initiale égale à la température finale. Dans ces conditions rien ne se passe, c'est bien réversible.

### I.4.iii – bilan entropique pour l'étuve

- ◇ Commençons là aussi par le plus facile.

#### ★ entropie créée

- ◇ L'étuve est un thermostat donc elle subit une transformation réversible, *ie.*  $S_{c,\text{étuve}} = 0$ .

#### ★ entropie échangée

- ◇ Écrivons l'expression de l'entropie échangée par l'étuve :

$$S_{e,\text{étuve}} = \int \frac{\delta Q_{\text{étuve}}}{T_{\text{front,étuve}}}$$

- ◇ Comme il s'agit d'un thermostat subissant une transformation réversible, nous pouvons écrire :

$$T_{\text{front,étuve}} = T_{\text{étuve}} = T_B \quad \rightsquigarrow \quad S_{e,\text{étuve}} = \int \frac{\delta Q_{\text{étuve}}}{T_B} = \frac{1}{T_B} \int \delta Q_{\text{étuve}} = \frac{Q_{\text{étuve}}}{T_B}$$

- ◇ Pour trouver le transfert thermique reçu par l'étuve, il n'est pas raisonnable d'écrire ici le premier principe car l'état de l'étuve ne change pas.
- ◇ En revanche nous savons que les échanges thermiques se font entre l'étuve et le métal : tout ce que reçoit l'un, c'est l'autre qui l'a fourni. Ainsi nous pouvons écrire  $Q_{\text{mét}} = -Q_{\text{étuve}}$ .

- ◇ Avec le résultat précédent, nous obtenons ainsi  $S_{e,\text{étuve}} = -C \left( 1 - \frac{T_A}{T_B} \right)$

### ★ variation d'entropie

◇ Avec le bilan entropique, nous trouvons ainsi :

$$\Delta S_{\text{étuve}} = S_{\text{e,étuve}} + S_{\text{c,étuve}} \quad \rightsquigarrow \quad \boxed{\Delta S_{\text{étuve}} = -C \left( 1 - \frac{T_A}{T_B} \right)}$$

## I.4.iv – bilan entropique pour l'univers

### ★ variation d'entropie

◇ L'entropie est une fonction extensive, donc :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{mét}} + \Delta S_{\text{étuve}} = C \left( \ln \frac{T_B}{T_A} - 1 + \frac{T_A}{T_B} \right)$$

### ★ entropie échangée

◇ L'univers n'échange d'énergie avec personne, il est seul avec lui-même, donc :  $\Delta S_{\text{e,univ}} = 0$ .

### ★ entropie créée

◇ Par extensivité, l'entropie créée dans tout l'univers n'est autre que la somme des entropies créées dans chacune de ses parties :

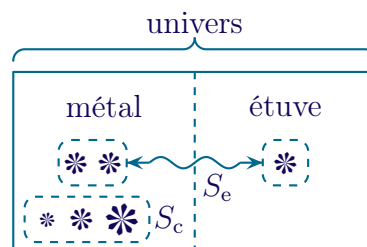
$$S_{\text{c,univ}} = S_{\text{c,mét}} + S_{\text{c,étuve}} = C \left( \ln \frac{T_B}{T_A} - 1 + \frac{T_A}{T_B} \right)$$

### ★ morale

◇ Faisons le bilan :  $\Delta S_{\text{univ}} = S_{\text{c,univ}} > 0$

L'entropie de l'univers croît sans cesse.

◇ Nous pouvons représenter ce bilan sous la forme suivante où \* représente l'entropie.



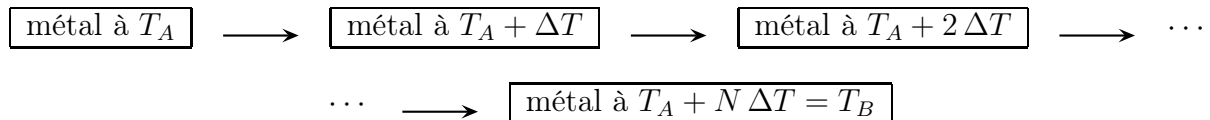
◇ Nous pouvons constater que l'entropie échangée porte bien son nom : elle passe d'un endroit à un autre, elle change de place.

◇ Finalement, nous pouvons constater qu'il est possible de diminuer l'entropie quelque part pourvu que l'entropie échangée soit suffisamment importante pour compenser la création d'entropie.

## I.4.v – pareil mais en de nombreuses étapes

### ★ situation – notation

- ◇ Nous allons maintenant partir de la même situation initiale pour arriver à la même situation finale mais de manière différente.
- ◇ Au lieu de mettre directement le métal en contact avec un thermostat  $T_B$ , nous allons d'abord le mettre en contact avec un thermostat de température  $T_A + \Delta T$ .
- ◇ Une fois cette étape terminée, mettons le métal en contact avec un thermostat de température  $T_A + 2 \Delta T$ .
- ◇ Et ainsi de suite  $N$  fois.



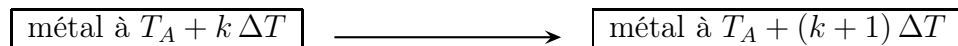
- ◇ Nous avons donc :

$$T_B = T_A + N \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta T = \frac{T_B - T_A}{N}$$

- ◇ Le but est de déterminer l'entropie créée lors de l'évolution complète.

### ★ entropie créée à l'étape $k$

- ◇ Regardons l'étape suivante :



- ◇ Nous pouvons alors reprendre les résultats précédents en faisant les changements :

$$T_A \longrightarrow T_A + k \Delta T \stackrel{\text{not}}{=} T_k = T_{k+1} - \Delta T \quad \text{et} \quad T_B \longrightarrow T_A + (k+1) \Delta T \stackrel{\text{not}}{=} T_{k+1}$$

- ◇ Nous avons ainsi :

$$x = \frac{T_A}{T_B} \longrightarrow x = \frac{T_{k+1} - \Delta T}{T_{k+1}} = 1 - \frac{\Delta T}{T_{k+1}}$$

- ◇ Et pour l'entropie créée, avec le développement limité  $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2}$  :

$$\begin{aligned}
 S_{c,k} &= C(x - 1 - \ln x) = C \left( x - \frac{\Delta T}{T_{k+1}} - x - \ln \left( 1 - \frac{\Delta T}{T_{k+1}} \right) \right) \\
 &\stackrel{\text{DL}}{=} C \left( -\frac{\Delta T}{T_{k+1}} - \left( -\frac{\Delta T}{T_{k+1}} - \frac{1}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{k+1}^2} \right) \right) \\
 &= \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{k+1}^2}
 \end{aligned}$$

- ◇ Le résultat est positif, ce qui est rassurant pour une entropie créée.

## ★ entropie créée au total

◇ Nous avons :

$$S_c = \sum_k S_{c,k} = \sum_k \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{k+1}^2}$$

◇ En notant  $T_{\min}$  la plus petite des températures entre  $T_A$  et  $T_B$ , nous pouvons majorer l'entropie créée par :

$$\frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{k_1}^2} \leq \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{\min}^2} \quad \rightsquigarrow \quad S_c \leq \sum_k \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{\min}^2}$$

◇ Nous arrivons ainsi à :

$$S_c \leq N \frac{C}{2} \frac{(\Delta T)^2}{T_{\min}^2} \quad \rightsquigarrow \quad S_c \leq \frac{C}{2} \frac{(T_B - T_A)^2}{T_{\min}^2} \times \frac{1}{N}$$

◇ Or, par principe même de l'entropie créée  $S_c \geq 0$ .

◇ Nous pouvons donc en conclure que pour  $N$  tendant vers l'infini, *ie.* pour un très grand nombre d'étapes, l'entropie créée tend vers 0. La transformation devient réversible.

◇ Cela semble, finalement, assez naturel : quand la température de l'étuve évolue très très lentement de telle sorte que le métal soit tout le temps à l'équilibre avec l'étuve, nous ne voyons qu'une évolution simultanée entre les deux. C'est donc tout à fait plausible dans un sens comme dans l'autre.

## I.5 – Variation d'entropie pour les gaz parfaits

◇ Il s'agit de montrer dans ce paragraphe à quel point l'identité thermodynamique permet des calculs rapides.

## I.5.i – quelques transformations iso

## ★ isochore

◇ Regardons la transformation :

$$\boxed{\text{gaz parfait à } T_i, P_i, V_0} \longrightarrow \boxed{\text{gaz parfait à } T_f, P_f, V_0}$$

◇ Écrivons l'identité thermodynamique pour cette transformation :

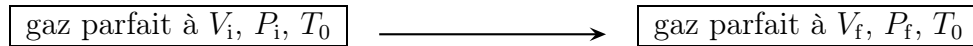
$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{isoV}}{=} \frac{dU}{T} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_V dT}{T}$$

◇ Nous obtenons ainsi :

$$\Delta S = \int C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V \ln \frac{P_f}{P_i}$$

★ **isotherme**

◇ Regardons la transformation :



◇ Écrivons l'identité thermodynamique pour cette transformation :

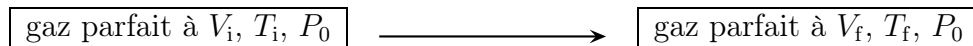
$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_V dT}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{isoT}}{=} \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{n R dV}{V}$$

◇ Nous obtenons ainsi :

$$\Delta S = \int n R \frac{dV}{V} = n R \ln \frac{V_f}{V_i} \stackrel{\text{GP}}{=} n R \ln \frac{P_i}{P_f}$$

★ **isobare**

◇ Regardons la transformation :



◇ Comme cette fois c'est la pression qui est bien connue, utilisons plutôt l'identité thermodynamique qui parle de la pression :

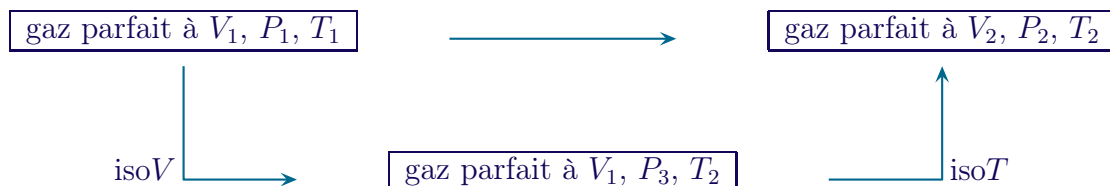
$$dH = T dS + V dP \stackrel{\text{isoP}}{=} T dS \quad \rightsquigarrow \quad dS = \frac{dH}{T} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_P dT}{T}$$

◇ Nous obtenons ainsi :

$$\Delta S = \int C_P \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} \stackrel{\text{GP}}{=} C_P \ln \frac{V_i}{V_f}$$

★ **morale – transformation quelconque**

- ◇ Aucun de ces résultats n'est à savoir par cœur : il faut les retrouver à chaque fois que c'est nécessaire.
- ◇ Remarquons à quel point l'utilisation de l'identité thermodynamique est simple et facile.
- ◇ Si la transformation n'est ni isotherme, ni isobare, ni isochore, alors il suffit de combiner deux de ces transformations pour obtenir le résultat souhaité.
- ◇ Par exemple :



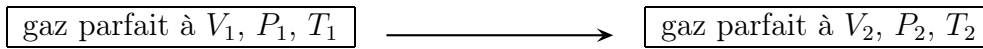
◇ Nous avons alors, avec les variables intéressantes :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{isoV}} + \Delta S_{\text{isoT}} = n c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### I.5.ii – la transformation isentropique : un cas particulier déjà vu

#### ★ tout en même temps

◇ Nous pouvons envisager une transformation quelconque d'un gaz parfait.



◇ Ainsi l'identité thermodynamique s'écrit :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{GP}}{=} n c_V \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} = \frac{n R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}$$

◇ Et ainsi, en sommant les variations infinitésimales :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \left( \frac{n R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \right) = \frac{n R}{\gamma - 1} \int \frac{dT}{T} + n R \int \frac{dV}{V} \\ &= \frac{n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{n R}{\gamma - 1} \left( \ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \\ &= \frac{n R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2 V_2^{\gamma-1}}{T_1 V_1^{\gamma-1}} = \frac{n R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \end{aligned}$$

#### ★ une nouvelle condition pour la loi de LAPLACE

◇ Dans le cas d'une transformation isentropique, alors  $dS = 0$  et quel que soit l'instant de la transformation,  $\Delta S = 0$ .

◇ Cela nous amène à :

$$0 = \frac{n R}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma} \quad \rightsquigarrow \quad P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma \quad \rightsquigarrow \quad P V^\gamma = C^{\text{te}}$$

Un gaz parfait subissant une transformation adiabatique réversible obéit à la loi de LAPLACE.

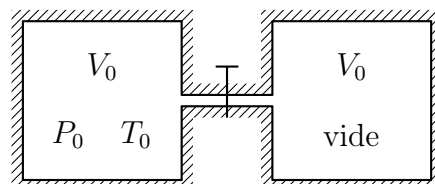
## I.6 – Décomposition des détente

### I.6.i – la détente de JOULE – GAY-LUSSAC

#### ★ entropie créée lors de la détente usuelle avec un gaz parfait

◇ Rappelons le protocole.

◇ Deux enceintes de même volume, l'une est initialement vide. L'autre contient un gaz que nous allons considérer parfait. Le robinet est ouvert.



- ✧ Nous savons que, pour cette détente, quel que soit ce qui est à l'intérieur des enceintes, nous avons  $\Delta U = 0$ .
- ✧ Dans le cas d'un gaz parfait, cela donne en particulier  $\Delta T = 0$ .
- ✧ Le gaz parfait subit donc une transformation que nous pouvons résumer sous la forme :

$$\boxed{\text{gaz parfait à } V_0, T_0} \longrightarrow \boxed{\text{gaz parfait à } 2V_0, T_f \stackrel{\text{GP}}{=} T_0}$$

### 🔗 variation d'entropie

- ✧ Pour déterminer  $\Delta S$ , nous ne sommes pas obligé de respecter la transformation (ici la détente dans le vide).
- ✧ En regardant uniquement les points initial et final de cette transformation, nous pouvons constater que seul le volume varie ici.
- ✧ Dans ces conditions l'identité thermodynamique donne :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_V dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S = \int dS = \int nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- ✧ Finalement  $\boxed{\Delta S = nR \ln 2}$ .

### 🔗 entropie échangée

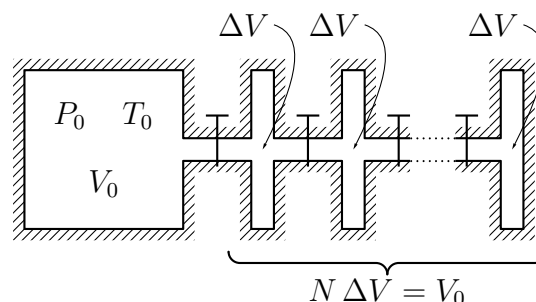
- ✧ Ici le gaz est thermiquement isolé, il ne reçoit aucune énergie par transfert thermique, donc  $\boxed{S_e = 0}$ .

### 🔗 entropie créée

- ✧ Le bilan donne immédiatement  $S_c = \Delta S - S_e$  soit  $\boxed{S_c = nR \ln 2}$ .
- ✧ Nous pouvons constater que l'entropie créée est strictement positive, ce qui signifie que l'évolution est bien fondamentalement irréversible.
- ✧ C'est normal : le film à l'envers nous montrerait un gaz qui rentrerait dans l'une des deux enceintes laissant l'autre vide, ce qui n'est évidemment pas plausible.

### ★ nouveau protocole expérimental

- ✧ Considérons cette fois la même détente, mais en  $N$  étapes.



- ✧ Les robinets sont ouverts successivement et l'équilibre est atteint avant d'ouvrir le suivant.
- ✧ Pour chaque étape, il s'agit d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC, donc nous pouvons résumer l'évolution sous la forme suivante.

$$\boxed{\text{gaz à } T_0, V_0} \longrightarrow \boxed{\text{gaz à } T_0, V_0 + \Delta V} \longrightarrow \boxed{\text{gaz à } T_0, V_0 + 2\Delta V} \longrightarrow \dots$$

$$\dots \longrightarrow \boxed{\text{gaz à } T_0, V_0 + N\Delta V = 2V_0}$$

★ **nouvelle entropie créée**🕒 **pour une étape**

◇ Considérons l'étape suivante.

$$\boxed{\text{gaz à } T_0, V_0 + k \Delta V \stackrel{\text{not}}{=} V_k} \longrightarrow \boxed{\text{gaz à } T_0, V_0 + (k+1) \Delta V \stackrel{\text{not}}{=} V_{k+1}}$$

◇ Comme il s'agit d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC, nous pouvons reprendre le résultat obtenu précédemment, à savoir :

$$S_{c,k} = n R \ln \frac{V_{k+1}}{V_k}$$

🕒 **pour toutes les étapes**

◇ Il suffit de sommer toutes les contributions :

$$\begin{aligned} S_c &= S_{c,0} + S_{c,2} + \dots + S_{c,N-1} = n R \ln \frac{V_1}{V_0} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} + \dots + n R \ln \frac{V_N}{V_{N-1}} \\ &= n R \left( \ln \frac{V_1}{V_0} + \ln \frac{V_2}{V_1} + \dots + \ln \frac{V_N}{V_{N-1}} \right) = n R \ln \left( \cancel{\frac{V_1}{V_0}} \times \cancel{\frac{V_2}{V_1}} \times \dots \times \cancel{\frac{V_N}{V_{N-1}}} \right) \\ &= n R \ln \frac{V_N}{V_0} = n R \ln 2 \end{aligned}$$

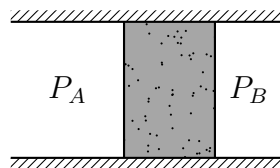
- ◇ Non seulement le résultat reste strictement positif, mais en plus l'entropie créée est la même quel que soit le nombre d'étape.
- ◇ C'est normal. En filmant l'évolution complète et en projetant à l'envers, il n'est pas concevable que voir le gaz s'enlever d'une enceinte, aussi petite soit-elle.

Décomposer une transformation en une multitude d'étapes, même infimes, ne garantit pas de tendre vers la réversibilité.

- ◇ Repensons à la feuille que nous déchirons lentement : c'est très lent, chaque arrachage de fibre est infime, mais ce n'est clairement pas réversible.

**I.6.ii – la détente de JOULE – THOMSON**★ **entropie créée lors de la détente usuelle avec un gaz parfait**

- ◇ Rappelons le protocole.
- ◇ Il s'agit d'une canalisation calorifugée dans laquelle circule lentement un gaz et au milieu de laquelle il y a un milieu poreux.



- ◇ Nous savons que, pour cette détente, quel que soit ce qui circule, nous avons  $\Delta H = 0$ .
- ◇ Dans le cas d'un gaz parfait, cela donne en particulier  $\Delta T = 0$ .
- ◇ Le gaz parfait subit donc une transformation que nous pouvons résumer sous la forme :

$$\boxed{\text{gaz parfait à } P_A, T_0} \longrightarrow \boxed{\text{gaz parfait à } P_B, T_f \stackrel{\text{GP}}{=} T_0}$$



### 🌀 variation d'entropie

- ◇ Comme pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC, nous n'allons pas reprendre la transformation réelle pour calculer la variation d'entropie.
- ◇ Comme nous savons que l'enthalpie est particulièrement bien adaptée pour l'étude de cette détente, utilisons l'identité thermodynamique associée :

$$dH = T dS + V dP \quad \rightsquigarrow \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \stackrel{\text{GP}}{=} \cancel{\frac{C_P dT}{T}} - n R \frac{dP}{P}$$

- ◇ Et ainsi :

$$\Delta S = \int dS = \int -n R \frac{dP}{P} = -n R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

- ◇ Finalement  $\Delta S = n R \ln \frac{P_B}{P_A}$ .

### 🌀 entropie échangée

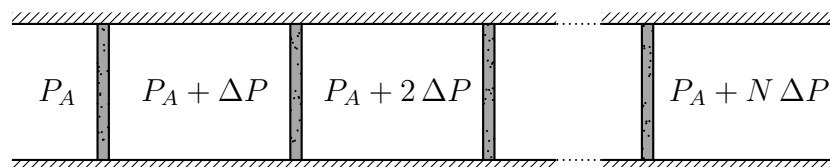
- ◇ Ici aussi le gaz est thermiquement isolé donc  $S_e = 0$

### 🌀 entropie créée

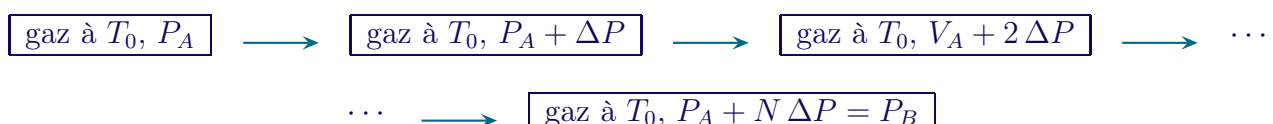
- ◇ Le bilan donne immédiatement  $S_c = \Delta S - S_e$  soit  $S_c = n R \ln \frac{P_A}{P_B}$ .
- ◇ Nous savons que cette entropie est obligatoirement positive.
- ◇ Ici, cela nous **apprend** que  $P_A > P_B$ .
- ◇ Nous pouvions nous en douter d'après le nom de l'expérience, mais force est de constater que nous n'avions jamais eu besoin de cette relation à quelque moment que ce soit.

### ★ nouveau protocole expérimental

- ◇ Considérons cette fois la même détente, mais en  $N$  étapes.



- ◇ Pour chaque étape, il s'agit d'une détente de JOULE – THOMSON, donc nous pouvons résumer l'évolution sous la forme suivante.



## ★ nouvelle entropie créée

## 🕒 pour une étape

✧ Considérons l'étape suivante.

$$\boxed{\text{gaz à } T_0, P_A + k \Delta P \stackrel{\text{not}}{=} P_k} \longrightarrow \boxed{\text{gaz à } T_0, V_A + (k+1) \Delta P \stackrel{\text{not}}{=} P_{k+1}}$$

✧ Comme il s'agit d'une détente de JOULE – THOMSON, nous pouvons reprendre le résultat obtenu précédemment, à savoir :

$$S_{c,k} = n R \ln \frac{P_k}{P_{k+1}}$$

## 🕒 pour toutes les étapes

✧ Sommons là aussi toutes les contributions :

$$\begin{aligned} S_c &= S_{c,0} + S_{c,2} + \cdots + S_{c,N-1} = n R \ln \frac{P_0}{P_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} + \cdots + n R \ln \frac{P_{N-1}}{P_N} \\ &= n R \left( \ln \frac{P_0}{P_1} + \ln \frac{P_1}{P_2} + \cdots + \ln \frac{P_{N-1}}{P_N} \right) = n R \ln \left( \frac{P_0}{\cancel{P_1}} \times \frac{\cancel{P_1}}{\cancel{P_2}} \times \cdots \times \frac{\cancel{P_{N-1}}}{P_N} \right) \\ &= n R \ln \frac{P_0}{P_N} = n R \ln \frac{P_A}{P_B} \end{aligned}$$

✧ Comme pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC, nous constatons que pour cette détente, l'entropie créée reste strictement positive quel que soit le nombre d'étapes.

✧ Cette fois aussi, c'est normal. En filmant l'évolution complète et en projetant à l'envers, il n'est pas concevable de voir le gaz « remonter les pressions » car les milieux poreux agissent comme une sorte de frein.

## II – Le principe d'évolution

### II.1 – Le cœur du second principe

#### II.1.i – autre version

À tout système fermé  $\mathcal{S}$  est associée une fonction d'état extensive appelée *entropie* et notée  $S$  telle que **pour un système isolé** :

- l'entropie augmente
- l'entropie est maximale à l'équilibre

#### II.1.ii – lecture

◇ Cet énoncé semble ne rien dire de particulier et pourtant, son contenu est très dense.

##### ★ tout système fermé

- ◇ Les restrictions sont usuelles :
  - il faut un système de taille non microscopique
  - pas d'échange thermique par rayonnement
- ◇ En plus en ce qui nous concerne, nous nous limiterons à des systèmes thermoélastiques.

##### ★ une fonction d'état extensive

- ◇ C'est donc une fonction qui peut se calculer à partir d'une simple photo !
- ◇ Lorsque nous chercherons ses variations entre deux états d'équilibres, il sera possible d'inventer n'importe quelle évolution fictive, aussi improbable soit-elle, de manière à pouvoir faire des calculs simples. Il faudra juste veiller à respecter les points de départ et d'arrivée.
- ◇ Quant au fait que cette fonction soit extensive, cela permettra de séparer le système en plusieurs morceaux afin de n'avoir affaire (en général) qu'à des systèmes thermoélastiques simples.

##### ★ l'entropie augmente pour un système isolé

- ◇ C'est véritablement ici que la flèche du temps apparaît.
- ◇ L'entropie ne peut pas décroître si et seulement le système est isolé (pas d'échange d'énergie sous quelque forme que ce soit, ni travail  $W = 0$  ni transfert thermique  $Q = 0$ ).
- ◇ Nous savons déjà pourquoi en reprenant l'expression du bilan entropique :

$$\Delta S = S_e + S_c \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S = S_c \geq 0 \quad \text{pour} \quad S_e = 0$$

- ◇ Si l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter, c'est dû au fait qu'il est impossible de détruire l'entropie : il n'est possible que de la créer ou de l'échanger.
- ◇ Le seul système véritablement isolé, c'est l'univers. Autrement dit :

$$\Delta S_{\text{univers}} = S_{c,\text{univers}} \geq 0$$

### ★ l'entropie est maximale à l'équilibre pour un système isolé

- ◇ De ce point qui peut paraître logique compte-tenu de ce qui précède (l'entropie d'un système isolé augmente), nous allons déjà pouvoir en déduire une information importante.
- ◇ Imaginons que l'univers soit constamment en équilibre. Alors  $\Delta S_{\text{univers}} = 0$ .
- ◇ Sauf que l'univers est constitué du système et de l'extérieur. Or, par supposition, l'univers est en constamment en équilibre, donc le système et l'extérieur sont eux aussi constamment à l'équilibre.
- ◇ Cela n'est ni plus ni moins qu'une transformation réversible!
- ◇ Autrement dit,  $S_{\text{c,univers}} = 0$  pour une transformation réversible.

## II.2 – Évolution d'un système

### II.2.i – température thermodynamique

- ◇ Tout comme il existe plusieurs masses (la masse grave et la masse inertielle), il existe plusieurs définitions de la température.

#### ★ plusieurs définitions de la température

La *température absolue* d'un corps est définie à partir de l'équilibre thermique avec un gaz parfait obéissant à l'équation d'état  $PV = nRT$ .

La *température cinétique* d'un corps est définie à partir de l'agitation thermique de ses constituants élémentaires.

- ◇ Nous verrons la définition exacte plus tard.

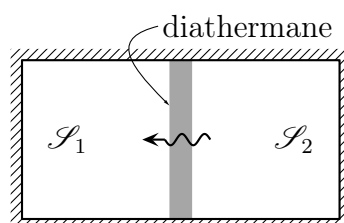
La *température thermodynamique* est définie à partir de fonctions d'états thermodynamiques.

#### ★ lien entre ces définitions

- ◇ Évidemment ces différentes définitions ont été **choisies** pour être équivalentes.
- ◇ Ces différentes définitions existent car elles n'ont pas le même rôle : les températures absolue et cinétique sont plutôt utilisées de manière expérimentale, alors que la température thermodynamique est d'un usage plus théorique.

#### ★ expérience de pensée

- ◇ Considérons l'enceinte rigide thermiquement isolée ci-dessous.



- ✧ L'enceinte est séparée en deux par une paroi immobile diathermane et envisageons une évolution infinitésimale de l'ensemble.
- ✧ Le premier principe va s'écrire, puisque l'ensemble est globalement au repos :

$$dE_{\text{tot}} = dU = \delta Q + \delta W \stackrel{\text{isolé}}{=} 0 \stackrel{\text{ext}}{=} dU_1 + dU_2 \quad \rightsquigarrow \quad dU_1 = -dU_2$$

- ✧ De plus, le second principe, pour ce système isolé permet d'écrire :

$$dS \stackrel{\text{ext}}{=} dS_1 + dS_2 \stackrel{\text{isolé}}{>} 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS_1 > -dS_2$$

- ✧ Supposons que dans ce cas précis  $dU_1 > 0$ , alors, d'après le premier principe appliqué à  $\mathcal{S}_1$  :

$$dU_1 = \cancel{\delta W_1} + \delta Q_1 > 0$$

- ✧ Le système  $\mathcal{S}_1$  a effectivement reçu de l'énergie par transfert thermique.
- ✧ De plus :

$$\begin{cases} dS_1 > -dS_2 \\ dU_1 = -dU_2 > 0 \end{cases} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dS_1}{dU_1} > \frac{dS_2}{dU_2}$$

- ✧ Posons (provisoirement)  $\frac{1}{T_{\text{thd}}} = \frac{dS}{dU}$ .

- ✧ Nous trouvons alors :

$$\frac{1}{T_{\text{thd},1}} > \frac{1}{T_{\text{thd},2}} \quad \rightsquigarrow \quad T_{\text{thd},1} < T_{\text{thd},2}$$

Les transferts thermiques par conduction vont des zones de températures élevées aux températures basses.

- ✧ Et ça, nous l'avons retrouvé à partir de  $dS_{\text{isolé}} > 0$ !

## II.2.ii – pression thermodynamique

### ★ plusieurs définitions de la pression

- ✧ Il existe là aussi plusieurs définitions de la pression.

La *pression mécanique* est définie à partir de la force exercée sur une surface  $s$  :  $F = P s$  en norme.

La *pression cinétique* est définie à partir du mouvement microscopique des molécules.

- ✧ Nous verrons la définition plus tard.

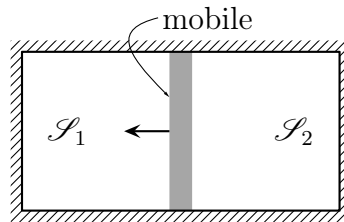
La *pression thermodynamique* est définie à partir de fonctions d'états thermodynamiques.

### ★ lien entre ces définitions

- ◇ Si nous avons toujours bien  $P_{\text{méca}} = P_{\text{thd}}$ , et c'est fait exprès, en revanche, nous n'aurons pas toujours  $P_{\text{méca}} = P_{\text{cin}}$ .
- ◇ En effet, la pression au niveau macroscopique n'est pas due uniquement au mouvement des molécules mais aussi à leurs interactions. Nous verrons tout cela plus tard.

### ★ expérience de pensée

- ◇ Considérons l'enceinte rigide thermiquement isolée ci-dessous dans laquelle la paroi est mobile.



- ◇ Les deux enceintes sont initialement à la même température et la paroi mobile est calorifugée de sorte qu'il n'y ait pas de transfert thermique.
- ◇ La conservation du volume total s'écrit :

$$dV = 0 \stackrel{\text{ext}}{=} dV_1 + dV_2 \quad \rightsquigarrow \quad dV_1 = -dV_2$$

- ◇ De plus, le second principe, pour ce système isolé permet d'écrire :

$$dS \stackrel{\text{ext}}{=} dS_1 + dS_2 \stackrel{\text{isolé}}{>} 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS_1 > -dS_2$$

- ◇ Supposons que dans ce cas précis  $dV_1 > 0$ , alors :

$$\begin{cases} dS_1 > -dS_2 \\ dV_1 = -dV_2 > 0 \end{cases} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{dS_1}{dV_1} > \frac{dS_2}{dV_2}$$

- ◇ Posons (provisoirement)  $\frac{P_{\text{thd}}}{T_{\text{thd}}} = \frac{dS}{dU}$ .

- ◇ Nous trouvons alors, puisque les températures sont initialement les mêmes :

$$\frac{P_{\text{thd},1}}{T_{\text{thd},1}} > \frac{P_{\text{thd},2}}{T_{\text{thd},2}} \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{thd},1} > P_{\text{thd},2}$$

- ◇ Nous trouvons finalement une loi relativement intuitive : c'est le compartiment dont la pression est la plus élevée qui va augmenter de volume.
- ◇ Et ça, nous l'avons retrouvé à partir de  $dS_{\text{isolé}} > 0$  !

### II.2.iii – morale

- ◇ C'est l'inégalité  $dS \stackrel{\text{isolé}}{>} 0$  qui nous a conduit à  $T_1 < T_2$  et à  $P_1 > P_2$ .
- ◇  $dS \stackrel{\text{isolé}}{>} 0$  est le véritable fondement de la définition de la flèche du temps pour un système isolé.
- ◇ Autrement dit, quel que soit le temps  $t'$  qui s'écoule, par rapport au temps usuel  $t$ , nous avons  $\frac{dt'}{dt} > 0$ .
- ◇ S'il n'est pas possible de faire des voyages dans le passé, il est en revanche possible de faire des voyages dans le futur ! Voyages qui ont déjà été fait d'ailleurs par les astronautes, les pilotes de chasses ...

- ✧ En effet, en voyageant « vite » le temps ne s'écoule plus de la même manière, il s'écoule plus lentement. Si à l'échelle humaine c'est imperceptible (quelques microsecondes), pour des applications de précision (telles que le positionnement par GPS), il est indispensable d'en tenir compte.

## II.3 – L'origine de l'identité thermo

### II.3.i – des grandeurs dépendant de nombreux paramètres

- ✧ En physique, les relations obtenus font très souvent intervenir de nombreux paramètres.
- ✧ Quand l'un est exprimé en fonction des autres, cela donne une fonction de plein de variables.
- ✧ Par exemple, pour la portée d'un tir effectué à partir du sol dans le champ de pesanteur sans frottement nous avons trouvé une portée de  $x_p = \frac{v_0^2 \sin(2\alpha)}{g}$ .
- ✧ Cette portée est donc fonction de  $v_0$ ,  $\alpha$  et  $g$ .
- ✧ Jusqu'à présent nous ne nous étions pas posé trop de questions car tous les paramètres étaient indépendants, ce qui est le cas dans l'exemple de la portée où il est possible de changer l'un sans changer les autres.
- ✧ En thermodynamique le problème va être différent quand il s'agira de travailler avec  $P$ ,  $V$  et  $T$  car ces trois paramètres **ne sont pas indépendants**.
- ✧ Ainsi, une dérivée, par exemple  $\frac{dx_p}{d\alpha}$ , revenait à calculer le rapport entre la variation  $dx_p$  existant pour une variation **quelconque**  $d\alpha$  de l'angle  $\alpha$ .
- ✧ Or, en thermodynamique, une variation  $dT$  de température va obligatoirement influencer les autres paramètres.
- ✧ Il sera donc obligatoire de préciser pour une dérivée si la variation  $dT$  est absolument quelconque, ou si elle se fait à volume constant ou à pression constante :

$$\frac{dU}{dT} \neq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \neq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P$$

### II.3.ii – interlude mathématique : différencier une fonction à plusieurs variables

- ✧ Lorsque nous avons affaire à des fonctions de plusieurs variables, nous n'allons plus trop nous occuper des dérivées, mais plutôt de leurs différentielles, *ie.* de leurs variations infinitésimales.

Pour une fonction de deux variables  $f(x,y)$ , la différentielle s'écrit :

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy$$

- ✧ Cette expression signifie simplement qu'une variation  $df$  de  $f$  est la superposition de deux variations élémentaires :
  - ➔ l'une due à la variation de  $x$  quand  $y$  est constant :  $\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx$
  - ➔ l'autre due à la variation de  $y$  quand  $x$  est constant :  $\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy$
- ✧ Par exemple pour la pression d'un gaz parfait :

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \rightsquigarrow \quad dP = -\frac{nRT}{V^2} dV + \frac{nR}{V} dT$$

## II.3.iii – retrouver $dS$

### ★ définitions

◇ Définissons d'abord température et pression thermodynamiques.

La *température thermodynamique* d'un système est défini par :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{1}{T}$$

La *pression thermodynamique* d'un système est défini par :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{P}{T}$$

◇ Cela précise ce que nous avons introduit précédemment.

### ★ l'identité thermodynamique

◇ Écrivons la différentielle de l'entropie :

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U dV \quad \rightsquigarrow \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

◇ Cette fois l'identité thermodynamique a été montrée ... à partir de définitions. Mais c'est déjà ça.

### ★ lecture

◇ Si nous pouvons écrire la différentielle de l'entropie sous cette forme, cela signifie que l'entropie est fonction de  $U$  et  $V$ .

Les variables naturelles de l'entropie sont  $U$  et  $V$ .

◇ L'identité thermodynamique de l'énergie interne s'écrit  $dU = T dS - P dV$ .

◇ Cela signifie, entre autre que :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -P$$

Les variables naturelles de l'énergie interne sont  $S$  et  $V$ .

◇ L'identité thermodynamique de l'enthalpie s'écrit  $dH = T dS + V dP$ .

◇ Ici, nous avons :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P = T \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S = +V$$

Les variables naturelles de l'enthalpie sont  $S$  et  $P$ .

◇ Comme nous pouvons l'imaginer, ces fonctions ne seront pas forcément très pratiques à manipuler car les variables naturelles font intervenir l'entropie.



- ◇ Or il est expérimentalement difficile de faire en sorte qu'un système évolue à entropie constante (de manière à contrôler le paramètre  $S$ ).
- ◇ C'est pourquoi d'autres fonctions  $F$  et  $G$  verront le jour de sorte que leurs variables naturelles soient respectivement  $T$  et  $V$  d'une part et  $T$  et  $P$  d'autre part.

## II.4 – Une fonction caractéristique

### II.4.i – l'entropie sait tout

- ◇ Imaginons que nous connaissions la fonction  $S(U,V)$ .
- ◇ Alors à partir des deux relations  $\frac{\partial S}{\partial U}|_V = \frac{1}{T}$  et  $\frac{\partial S}{\partial V}|_U = \frac{P}{T}$ , nous pouvons retrouver pour ce système les deux relations fondamentales en thermodynamique :
  - l'équation d'état
  - l'aspect énergétique

La connaissance de la fonction  $S(U,V)$  donne accès à la connaissance totale du système.

- ◇ En fait, en thermostatique, le but est de trouver cette fonction à partir d'une description microscopique du système. Cela nécessite un peu de calcul, mais une fois obtenue, tout devient très facile : « yapuka » dériver.

### II.4.ii – exemple pour le gaz parfait

- ◇ Une étude basée sur la description microscopique du gaz parfait permet d'aboutir à la fonction entropie :

$$S(U,V) = S_0 + n C_{V,m} \ln \frac{U}{U_0} + n R \ln \frac{V}{V_0}$$

- ◇ Dans l'expression précédente  $S(U_0, V_0) \stackrel{\text{not}}{=} S_0$  est un état de référence.

#### ★ première relation

- ◇ Exprimons la température thermodynamique de ce gaz parfait :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}|_V = \frac{n C_{V,m}}{U} \quad \rightsquigarrow \quad U = n C_{V,m} T$$

- ◇ Nous retrouvons alors que, pour un gaz parfait :
  - l'énergie interne ne dépend que de la température
  - $\Delta U = n C_{V,m} \Delta T$

#### ★ deuxième relation

- ◇ Exprimons la pression thermodynamique de ce gaz parfait :

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}|_U = \frac{n R}{V} \quad \rightsquigarrow \quad P V = n R T$$

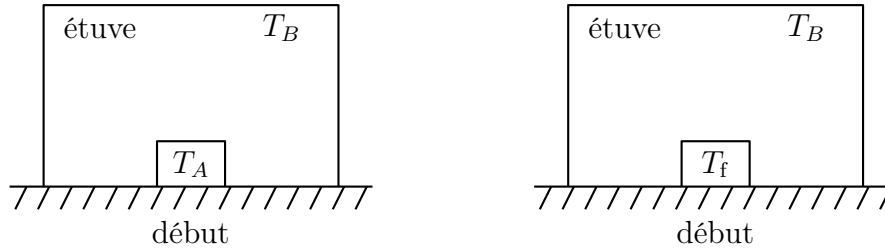
- ◇ Faut-il vraiment commenter la profondeur et la masse de connaissances contenue dans l'expression de la fonction entropie ?

## II.5 – L'équilibre d'après le second principe

### II.5.i – exemple de l'échange thermique

#### ★ rappel d'un dispositif

◇ Reprenons le morceau de métal dans l'étuve.



◇ Considérons qu'à l'état final, la température ne soit plus *a priori*  $T_B$  mais soit  $T_f$ .

◇ Le second principe doit pouvoir nous dire quelle est cette température.

#### ★ analyse

◇ Le second principe dit qu'un système **isolé** est à l'équilibre lorsque son entropie est maximale.

◇ Or ici le morceau de métal n'est **pas** un système isolé, il n'est donc pas possible de lui appliquer le second principe.

◇ En revanche l'univers, lui, est bien isolé.

◇ Pour l'univers, l'entropie finale vaut, par définition :  $S_{f,univers} = S_{i,univers} + \Delta S_{univers}$ .

◇ Dans ces conditions, l'entropie finale de l'univers sera maximale quand  $\Delta S_{univers}$  sera lui aussi maximale.

◇ Nous avons montré que  $\Delta S_{univers} = S_{c,métal}$  ; cherchons maintenant quelle sera la température  $T_f$  lorsque l'équilibre sera atteint, *ie.* quelle température maximise l'entropie créée dans le métal.

### II.5.ii – température d'équilibre

#### ★ écriture de l'entropie de l'univers

◇ Tout se passe dans le métal.

$$\boxed{\text{métal à } T_A} \xrightarrow[\text{thermostat}]{W=0, Q \neq 0} \boxed{\text{métal à } T_f}$$

◇ L'entropie créée dans le métal vaut  $S_{c,métal} = \Delta S_{métal} - S_{e,métal}$ .

◇ Pour la variation d'entropie, cela donne :

$$dS_{\text{métal}} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{C dT}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S_{\text{métal}} = \int_{T_A}^{T_f} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_A}$$

◇ Quant à l'entropie échangée, puisqu'il y a contact avec un thermostat,  $T_{\text{front}} = T_B$  et :

$$S_{e,métal} = \int \delta S_e = \int \frac{\delta Q_{\text{métal}}}{T_B} = \frac{Q_{\text{métal}}}{T_B}$$

◇ Et comme le principe donne  $\Delta U_{\text{métal}} = Q$  nous obtenons finalement  $S_{e,métal} = \frac{C(T_f - T_A)}{T_B}$ .

◇ Ainsi l'entropie créée s'écrit  $S_{c,métal} = C \ln \frac{T_f}{T_A} - C \frac{T_f - T_A}{T_B}$ .

### ★ un résultat prévisible

- ◇ L'équilibre sera tel que l'entropie créée soit maximale.
- ◇ Comme  $S_{c,\text{métal}} \xrightarrow{T_f \rightarrow 0} -\infty$  et  $S_{c,\text{métal}} \xrightarrow{T_f \rightarrow +\infty} -\infty$ , l'extremum trouvé sera un maximum.
- ◇ Calculons la dérivée.

$$\frac{dS_{c,\text{métal}}}{dT_f} = C \frac{1}{T_{\text{inf } f}} - C \frac{1}{T_B} = C \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_B} \right)$$

- ◇ Nous pouvons alors constater que le maximum est atteint en  $T_f = T_B$ , ce qui signifie que, d'après le second principe, la température finale, celle pour laquelle il y aura « équilibre », c'est lorsque les températures sont égales.
- ◇ Voilà ce qui justifie la définition de l'*équilibre thermique*.

## II.6 – Morale finale

- ◇ Le second principe est véritablement un principe d'évolution car nous avons vu qu'il permet :
  - ➔ de relier le sens des transferts énergétiques aux différences entre paramètres d'état
  - ➔ de trouver la relation qu'il doit y avoir pour que deux systèmes soient en équilibre
- ◇ Et tout cela grâce à une fonction étrange, l'entropie !
- ◇ En chimie, toutes les lois d'évolution du style « Lors d'une estérification, en ajoutant de l'alcool la réaction va avoir lieu dans le sens qui le consomme » ou d'équilibre comme « À l'équilibre le rapport des concentrations de  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{A}]}$  est une grandeur dépendant de l'espèce considérée » proviennent directement du second principe.

# Autour du second principe

## Au niveau du cours

### ★ Les définitions

- ◇ Sont à savoir :
  - transformation réversible, renversible, quasistatique
  - entropie, entropie créée, entropie échangée
  - température de surface
  - température absolue, thermodynamique, cinétique
  - pression absolue, thermodynamique, cinétique

### ★ Les grandeurs

- ◇ Connaître la dimension de l'entropie

### ★ Les lois

- ◇ Connaître :
  - la loi permettant de faire un bilan entropique
  - le second principe
  - les identités thermodynamiques

### ★ la phénoménologie

- ◇ Savoir repérer si une transformation est *a priori* réversible ou non.

### ★ les exemples fondamentaux

- ◇ Connaître et savoir refaire :
  - le bilan entropique pour la détente de JOULE – GAY-LUSSAC pour un gaz parfait, version une ou  $N$  étapes
  - le bilan entropique pour la détente de JOULE – THOMSON pour un gaz parfait, version une ou  $N$  étapes

## Au niveau des savoir-faire

### ★ outils mathématiques

- ◇ Connaître parfaitement l'écriture de la différentielle d'une fonction de deux variables et savoir l'interpréter.

### ★ petits gestes

- ◇ Il faut savoir :
  - déterminer la température de surface
  - manipuler les identités thermodynamiques

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Bilans entropiques</b>	<b>1</b>
I-1	Phénoménologie de la réversibilité . . . . .	1
I-1.i	vision expérimentale . . . . .	1
	définitions . . . . .	1
	sources d'irréversibilité . . . . .	1
I-1.ii	ne pas confondre la réversibilité avec autre chose . . . . .	1
	quasistaticité . . . . .	2
	renversabilité . . . . .	2
I-2	Quantifier l'irréversibilité . . . . .	2
I-2.i	une nouvelle fonction d'état . . . . .	2
I-2.ii	la question de la température de frontière . . . . .	3
	transformation réversible . . . . .	3
	contact avec un thermostat . . . . .	3
	autres cas . . . . .	4
I-2.iii	du point de vue du thermostat . . . . .	4
I-2.iv	une nouvelle transformation : l'isentropique . . . . .	4
I-3	Identité thermodynamique . . . . .	5
I-3.i	une relation . . . . .	5
I-3.ii	... trouvée dans un cas particulier . . . . .	5
I-3.iii	les variantes : $dU$ et $dH$ . . . . .	6
I-3.iv	utilité pratique . . . . .	6
I-4	Un morceau de métal dans une étuve . . . . .	6
I-4.i	situation – analyse . . . . .	6
	analyse . . . . .	6
I-4.ii	bilan entropique pour le métal . . . . .	6
	variation d'entropie . . . . .	7
	entropie échangée . . . . .	7
	entropie créée . . . . .	7
I-4.iii	bilan entropique pour l'étuve . . . . .	8
	entropie créée . . . . .	8
	entropie échangée . . . . .	8
	variation d'entropie . . . . .	9
I-4.iv	bilan entropique pour l'univers . . . . .	9
	variation d'entropie . . . . .	9
	entropie échangée . . . . .	9
	entropie créée . . . . .	9
	morale . . . . .	9
I-4.v	pareil mais en de nombreuses étapes . . . . .	10
	situation – notation . . . . .	10
	entropie créée à l'étape $k$ . . . . .	10
	entropie créée au total . . . . .	11
I-5	Variation d'entropie pour les gaz parfaits . . . . .	11
I-5.i	quelques transformations iso . . . . .	11
	isochore . . . . .	11
	isotherme . . . . .	12
	isobare . . . . .	12
	morale – transformation quelconque . . . . .	12
I-5.ii	la transformation isentropique : un cas particulier déjà vu . . . . .	13

	tout en même temps . . . . .	13
	une nouvelle condition pour la loi de LAPLACE . . . . .	13
I-6	Décomposition des détente . . . . .	13
I-6.i	la détente de JOULE – GAY-LUSSAC . . . . .	13
	entropie créée lors de la détente usuelle avec un gaz parfait . . . . .	13
	nouveau protocole expérimental . . . . .	14
	nouvelle entropie créée . . . . .	15
I-6.ii	la détente de JOULE – THOMSON . . . . .	15
	entropie créée lors de la détente usuelle avec un gaz parfait . . . . .	15
	nouveau protocole expérimental . . . . .	16
	nouvelle entropie créée . . . . .	17
<b>II</b>	<b>Le principe d'évolution</b>	<b>18</b>
II-1	Le cœur du second principe . . . . .	18
II-1.i	autre version . . . . .	18
II-1.ii	lecture . . . . .	18
	tout système fermé . . . . .	18
	une fonction d'état extensive . . . . .	18
	l'entropie augmente pour un système isolé . . . . .	18
	l'entropie est maximale à l'équilibre pour un système isolé . . . . .	19
II-2	Évolution d'un système . . . . .	19
II-2.i	température thermodynamique . . . . .	19
	plusieurs définitions de la température . . . . .	19
	lien entre ces définitions . . . . .	19
	expérience de pensée . . . . .	19
II-2.ii	pression thermodynamique . . . . .	20
	plusieurs définitions de la pression . . . . .	20
	lien entre ces définitions . . . . .	21
	expérience de pensée . . . . .	21
II-2.iii	morale . . . . .	21
II-3	L'origine de l'identité thermo . . . . .	22
II-3.i	des grandeurs dépendant de nombreux paramètre . . . . .	22
II-3.ii	interlude mathématique : différencier une fonction à plusieurs variables . . . . .	22
II-3.iii	retrouver $dS$ . . . . .	23
	définitions . . . . .	23
	l'identité thermodynamique . . . . .	23
	lecture . . . . .	23
II-4	Une fonction caractéristique . . . . .	24
II-4.i	l'entropie sait tout . . . . .	24
II-4.ii	exemple pour le gaz parfait . . . . .	24
	première relation . . . . .	24
	deuxième relation . . . . .	24
II-5	L'équilibre d'après le second principe . . . . .	25
II-5.i	exemple de l'échange thermique . . . . .	25
	rappel d'un dispositif . . . . .	25
	analyse . . . . .	25
II-5.ii	température d'équilibre . . . . .	25
	écriture de l'entropie de l'univers . . . . .	25
	un résultat prévisible . . . . .	26
II-6	Morale finale . . . . .	26

# Thermodynamique

## Chapitre 5

### Le corps pur sous plusieurs phases

# Le corps pur sous plusieurs phases

Nous avons rencontré jusqu'à présent des dispositifs et des transformations dans lesquels les évolutions se faisaient à constitution constante. Or l'expérience montre que les effets thermiques peuvent se traduire par des changements d'état : c'est ainsi que très tôt, tout le monde apprend que « l'eau se transforme en glace à 0 °C » et « l'eau bout à 100 °C », affirmations que, au passage, nous remettrons en cause.

Dans la première partie nous verrons une *description* des différents états d'un corps pur de manière à, dans une deuxième partie, s'intéresser davantage aux changements d'état et à l'aspect énergétique associé.

## I – États d'un corps pur

### I.1 – Notion de phase

#### I.1.i – définition restreinte

Un *corps pur* est un corps composé d'une seule espèce chimique.

- ◇ Par exemple : l'eau, le fréon, la paraffine.
- ◇ L'air n'est pas un corps pur.

Un corps pur peut se présenter sous les *phases* solide, liquide et gaz (ou vapeur).

Les deux phases solide et liquide sont appelées *phases condensées*.

- ◇ Au niveau microscopique, ce qui différencie les phases solides des phases liquides est le fait que les molécules peuvent bouger les unes par rapport aux autres dans les fluides, alors qu'elles sont « rigidement » liées dans un solide.
- ◇ La manière précise dont s'organisent les molécules dans un solide est appelée *cristallisation* et sera développée en chimie.

Les deux phases vapeur et liquide sont appelées *phases fluides*.

- ◇ La différence entre les deux phases au niveau microscopique est dans la distance moyenne entre une molécule et ses plus proches voisines : cette distance est « faible » pour un fluide et « grande » pour un gaz.
- ◇ Nous sentons qu'il pourra apparaître une certaine difficulté lorsque la distance entre une molécule et sa plus proche voisine ne sera ni vraiment grande, ni vraiment petite ...
- ◇ Lorsque deux phases d'un même corps pur sont présentes en même temps, nous pouvons aisément constater qu'elles sont distinguables l'une de l'autre.

Les différentes phases d'un corps pur ne se mélangent pas entre elles.



### I.1.ii – définition générale

- ✧ La notion de phase peut en fait être plus étendue que la simple distinction entre liquide, solide et gaz.

Dans une phase, **tous** les paramètres intensifs varient continument.

- ✧ Autrement dit, pour distinguer deux phases différentes, il faut qu'au moins un des paramètres intensifs subisse une discontinuité.
- ✧ Par exemple, pour les phases usuelles, il y a des discontinuités de l'indice optique (pour les milieux transparents), de la masse volumique, ...
- ✧ Dans ces conditions, il est possible de distinguer autant de phases différentes que de cristallisation possible pour un solide car à chaque type d'arrangement moléculaire correspond une masse volumique différente.

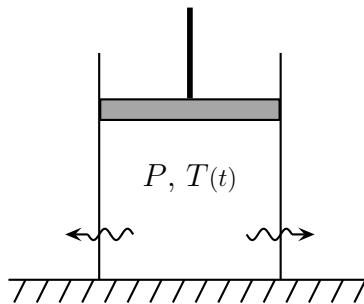
Les différentes manières qu'a un corps de cristalliser sont appelée *variétés allotropiques*.

- ✧ L'exemple le plus connu est celui du fer  $\alpha$  et du fer  $\beta$  car nous l'observerons expérimentalement, mais il y a aussi le carbone avec ses deux variétés allotropique que sont le graphite et le diamant.
- ✧ Ceci dit l'eau solide, la « glace » présente de très nombreuses variétés allotropiques.

## I.2 – Phénoménologie

### I.2.i – courbes de refroidissement isobare

- ✧ Dans une enceinte fermée et déformable, mettons une certaine quantité d'un corps pur.

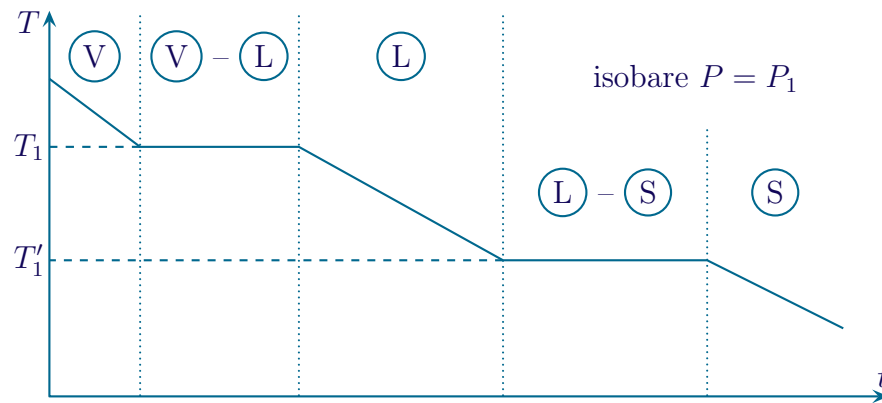


- ✧ La pression à laquelle est soumise le corps pur est donc contrôlable.
- ✧ Chauffons la préparation et laissons-la ensuite refroidir.
- ✧ Nous pouvons constater que suivant la valeur de la pression, les résultats obtenus sont qualitativement différents.
- ✧ Il existe pour chaque corps pur deux valeurs particulières de la pression  $P_{\text{III}}$  et  $P_C$  qui changent fondamentalement la phénoménologie.

### I.2.ii – résultats expérimentaux

★ pour  $P_{\text{III}} < P < P_C$

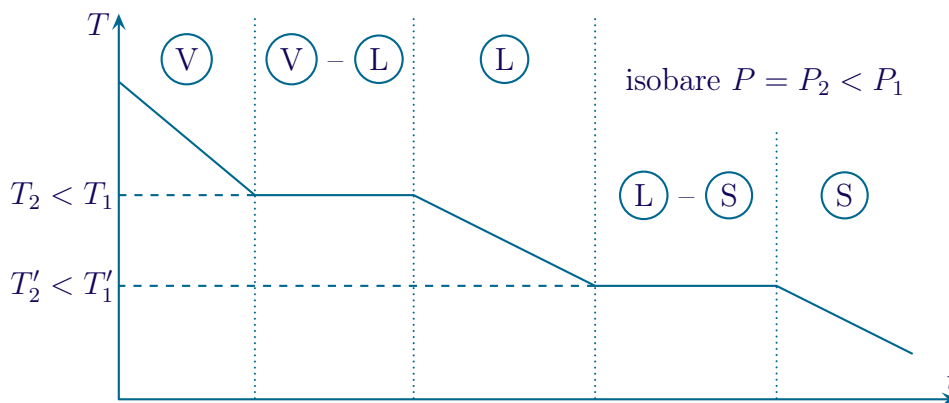
- ✧ C'est la situation la plus connue.
- ✧ Sur les courbes de refroidissement suivantes, nous avons noté (V) (L) (S) les domaines où nous pouvons observer respectivement la phase vapeur, liquide et solide.



◇ Lors du refroidissement, nous pouvons constater un certain nombre d'étapes :

- tout d'abord le corps pur est entièrement sous forme vapeur
- lorsque la température atteint  $T_1$ , le corps pur est à la fois sous forme vapeur et sous forme liquide : **il y a coexistence de deux phases** et tant qu'il y a coexistence, **la température reste constante**
- quand tout le corps pur est sous forme liquide, la température continue de descendre
- au moment où la température atteint  $T'_1$ , des morceaux de solide font leur apparition : il y a **coexistence de liquide et de solide** et là aussi la température reste constante
- enfin, quand le corps est entièrement sous forme solide, la température diminue

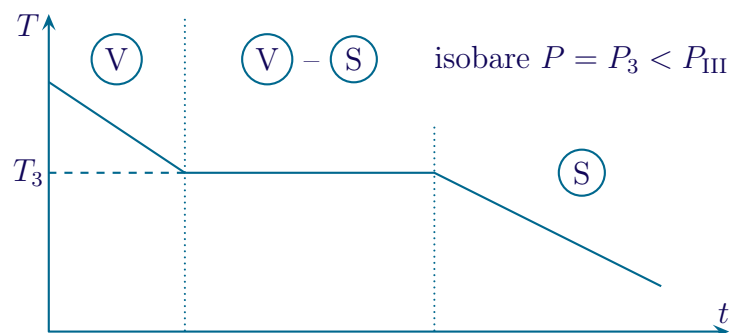
◇ Si nous réalisons un autre refroidissement isobare à une pression  $P_2 < P_1$  mais encore telle que  $P_{\text{III}} < P_2 < P_C$  nous observons qualitativement la même chose.



◇ La différence avec l'expérience précédente c'est que les températures de coexistence sont différentes.

★ pour  $P < P_{\text{III}}$

◇ La courbe de refroidissement isobare permet d'observer le résultat suivant.

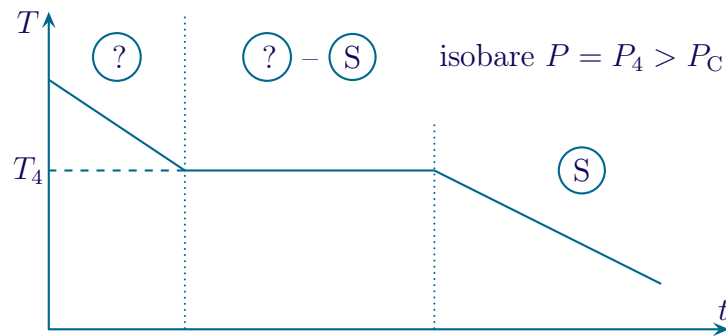


◇ Lors du refroidissement, nous observons moins d'étapes que précédemment :

- tout d'abord le corps pur est entièrement sous forme vapeur
- lorsque la température atteint  $T_3$ , le corps pur est à la fois sous forme vapeur et sous forme solide : **il y a coexistence de deux phases** et tant qu'il y a coexistence, **la température reste constante**
- quand le corps est entièrement sous forme solide, la température diminue

★ pour  $P > P_C$

- ◇ Lorsque la pression imposée par l'opérateur est supérieure à la pression  $P_C$ , nous observons quelque chose de tout à fait particulier



- ◇ Lors de ce refroidissement :
- le corps pur est dans une phase indéterminée, ni vraiment vapeur ni vraiment liquide
  - lorsque la température atteint  $T_4$ , le corps pur est à la fois sous forme fluide et sous forme solide : **il y a coexistence de deux phases** et tant qu'il y a coexistence, **la température reste constante**
  - quand le corps est entièrement sous forme solide, la température diminue

### I.2.iii – morale

- ◇ De ces observations, valables pour tous les corps purs, nous pouvons en déduire les deux lois suivantes.

La température où peuvent coexister plusieurs phases dépend de la pression.

À pression fixée, la coexistence de deux phases d'un corps pur se fait à une température thermodynamiquement imposée.

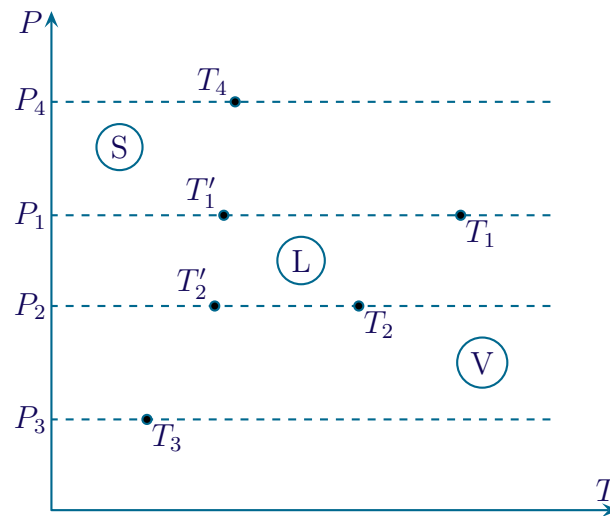
## I.3 – Diagramme ( $P, T$ )

### I.3.i – objectif – construction

Le diagramme ( $P, T$ ) d'un corps pur représente la phase la plus stable d'un corps pur en fonction de la pression et de la température.

- ◇ Pour construire ce diagramme, nous nous servons des courbes de refroidissement isobares :
- aux pressions  $P_1$  et  $P_2$  nous pouvons repérer à chaque fois deux température ( $T_1, T'_1$ ) et ( $T_2, T'_2$ ) délimitant les zones où existent la vapeur, le liquide et le solide

- à la pression  $P_3$  nous pouvons repérer une température  $T_3$  délimitant les zones où existent la vapeur et le solide
- à la pression  $P_4$  nous pouvons repérer une température  $T_4$  délimitant les zones où existent le fluide et le solide

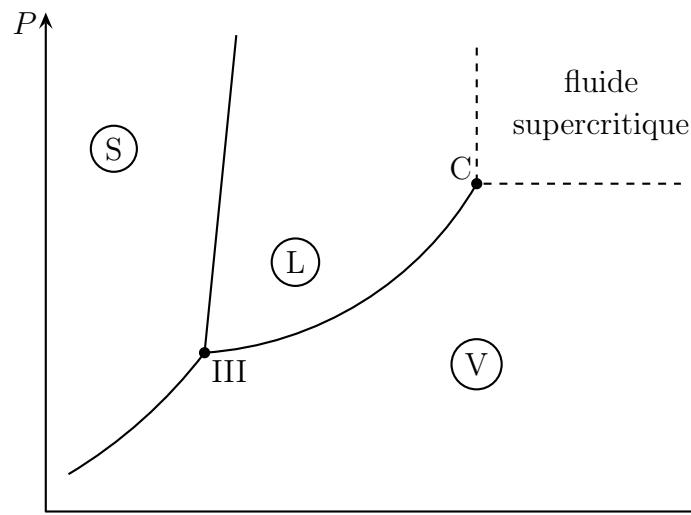


- ◇ En multipliant les courbes de refroidissement isobare, nous pouvons construire le diagramme  $(P,T)$  complet.

### I.3.ii – description

#### ★ pour un corps pur usuel

- ◇ Le diagramme  $(P,T)$  pour un corps pur usuel est représenté ci-dessous.



- ◇ Remarquons quelques caractéristiques de ce diagramme :
  - les courbes représentant les états  $(P,T)$  où peuvent coexister différentes phases d'un corps pur sont de pente positive
  - la courbe séparant les domaines S et L est quasi-v verticale
  - les trois domaines S, L et V ont un point commun : le *point triple* III.
  - seule la courbe séparant L et V s'arrête en un point C, le *point critique*, les autres courbes délimitant deux domaines ne s'arrêtent que pour des raisons de faisabilité expérimentale

### 🕒 le point triple

Le *point triple* d'un corps pur est l'unique pression et l'unique température pour lesquelles le corps pur peut se trouver dans les trois phases simultanément.

corps	$T_{\text{III}}$	$P_{\text{III}}$
H <sub>2</sub>	13,81 K	$70,4 \cdot 10^{-3}$ bar
O <sub>2</sub>	54,36 K	$1,46 \cdot 10^{-3}$ bar

- ✧ Ces points sont expérimentalement très importants pour pouvoir régler des thermomètres car ils constituent des points de repères absolus (*ie.* universels) pour la température.

### 🕒 le point critique

Le *point critique* d'un corps pur est l'unique pression et l'unique température au delà desquelles il n'y a plus de distinction possible entre liquide et solide.

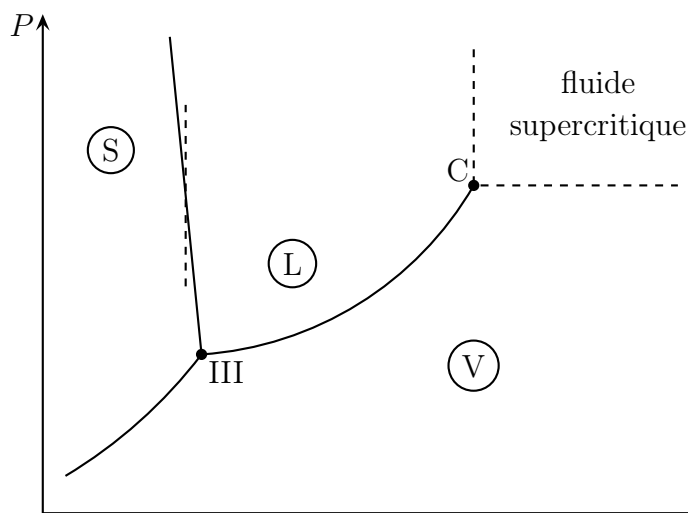
Lorsqu'un corps pur est dans un état tel que  $P > P_C$  et  $T_C$  alors il est dit être en phase *fluide supercritique*.

corps	$T_C$	$P_C$
H <sub>2</sub>	33,24 K	12,80 bar
O <sub>2</sub>	154,33 K	49,713 bar

- ✧ Nous pouvons constater que le dioxygène et le dihydrogène ne sont pas des fluides supercritiques à des températures et pressions usuelles.
- ✧ Expérimentalement ces fluides sont intéressants car ils ont d'excellentes propriétés de solvation.

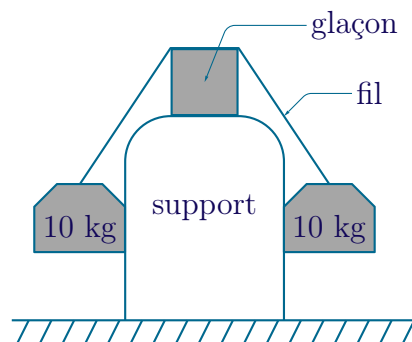
### ★ une exception de taille : l'eau

- ✧ L'eau étant un corps pur très utilisé, nous ne pouvons pas faire l'impasse sur la description de son diagramme ( $P,T$ ) car il présente une différence notable vis-à-vis des corps purs usuels.



La courbe séparant les domaines  $\textcircled{\text{S}}$  et  $\textcircled{\text{L}}$  de l'eau a une pente négative.

- ✧ Cela change le comportement qualitatif de l'eau car celle-ci peut passer de la phase solide à la phase liquide en augmentant la pression à température constante.
- ✧ Une relation vue en 2<sup>e</sup> année permet de montrer que cette caractéristique est liée au fait que les glaçons (et les icebergs) flottent sur l'eau.
- ✧ Le fait que l'augmentation de pression fasse passer l'eau solide à l'état liquide est mis à profit dans le patinage sur glace. La faible surface de contact des patins engendre une pression si grande que l'eau solide a tendance à devenir liquide, diminuant ainsi les frottements. L'expérience montre d'ailleurs que patiner sur des surface même très lisses (comme du carrelage) fonctionne beaucoup moins bien que sur la glace.
- ✧ Une autre expérience consiste à couper un glaçon par un fil.



- ✧ Le fil, par sa faible épaisseur, va exercer une forte pression sur le glaçon ce qui va le faire fondre en surface. Le fil va ainsi descendre un peu et comme il n'appuiera plus sur l'eau au-dessus de lui, celle-ci redeviendra solide.
- ✧ Finalement le fil va passer au travers du glaçon sans le couper.

### I.3.iii – interprétation

- ✧ Comment interpréter un point dans un diagramme ( $P, T$ ) ?

#### ★ un point placé dans le diagramme

- ✧ Lorsque les conditions de pression et de températures sont connues, *ie.* imposées expérimentalement, alors considérerons, sauf précision contraire que le corps pur est dans son état le plus stable.

#### ★ placer un point dans le diagramme

- ✧ Il y a deux cas possible.
- ✧ Si nous voulons imposer placer un point « en plein milieu » d'une zone  $\textcircled{\text{S}}$ ,  $\textcircled{\text{V}}$  ou  $\textcircled{\text{L}}$ , aucune difficulté : il suffit de prendre le thermostat idoine et d'imposer la pression voulue par l'intermédiaire d'un récipient déformable.
- ✧ En revanche si nous voulons placer un point juste sur une courbe de coexistence de deux phases, là il n'est pas possible d'imposer **à la fois** la température et la pression.
- ✧ En effet aucun des appareils utilisés ne peut ni avoir une précision extrême ni une parfaite stabilité. Ainsi, même en supposant que nous arrivions à régler  $P = P_0$  et  $T = T_0$  tel que le point  $(T_0, P_0)$  soit sur la courbe de coexistence  $\textcircled{\text{L}} - \textcircled{\text{V}}$ , alors une variation d'une fraction de kelvin de la température ou de quelques millibars de la pression peut faire cesser l'état de coexistence.

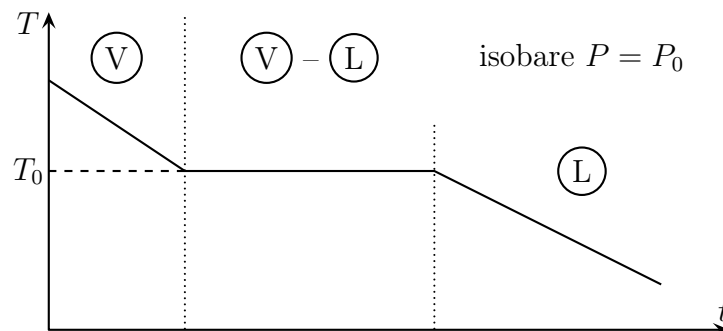
- ✧ Rappelons que la pression atmosphérique varie de l'ordre de quelques millibar quotidiennement.

Si pression et température sont imposées par l'expérimentateur, il n'y a expérimentalement aucune chance pour observer la coexistence de deux phases d'un corps pur.

## I.4 – Description de la coexistence liquide – vapeur

### I.4.i – pression de vapeur saturante

- ✧ Reprenons une courbe de refroidissement isobare permettant d'observer les phases vapeur et liquide.



- ✧ Le palier de température à  $T = T_0$  a permis de définir la température **à pression fixée** pour laquelle il pouvait y avoir coexistence de deux phases.
- ✧ Les diagrammes  $(P,T)$  nous ont montré qu'il existe une correspondance unique entre température et pression pour lesquelles peuvent coexister les deux phases.
- ✧ Si nous regardons les choses « dans l'autre sens », nous pouvons dire que  $P_0$  est la pression **à température fixée** pour laquelle il peut y avoir coexistence de deux phases.

La *pression de vapeur saturante* d'un corps pur est la pression à laquelle il y a coexistence du liquide et de la vapeur.

- ✧ En fait, il est équivalent de dire « L'eau bout à 100 °C à une pression  $P = 1,0$  atm » et « La pression de vapeur saturante de l'eau à  $T = 100$  °C est de  $P = 1,0$  atm. »
- ✧ Si la 2<sup>e</sup> formulation paraît moins « naturelle », c'est parce que dans la vie « de tous les jours » la température est rarement fixée : (presque) tout ce que nous faisons, nous le faisons « à l'air libre », *ie.* **à pression fixée**, la pression atmosphérique.
- ✧ Toutefois, dans des situations expérimentales où la température est contrôlée par un thermostat (ce qui est loin d'être rare), alors la vision en terme de pression de vapeur saturante possède tout son intérêt.

La pression de vapeur saturante dépend de la température.

- ✧ La formule de DUPERRAY est une bonne approximation de la pression de vapeur saturante pour l'eau dans la plage de température  $100\text{ °C} \leq T \leq 200\text{ °C}$  :

$$P_{\text{sat,eau}}(T) = P_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^4 \quad \text{où :}$$

→  $P_0 = 1,0 \text{ atm}$ ,  $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

→ les températures  $T$  et  $T_0$  sont à exprimer en degrés celsius et pas en kelvins

◇ Il est équivalent de dire : « Au sommet de l'Everest, l'eau bout à  $78 \text{ }^\circ\text{C}$  » et « À  $78 \text{ }^\circ\text{C}$ , la pression de vapeur saturante correspond à la pression atmosphérique en haut de l'Everest. »

### I.4.ii – du nouveau vocabulaire

◇ Les états de coexistence des deux phases liquide et vapeur sont si important au niveau industriel qu'il est nécessaire d'introduire du nouveau vocabulaire.

À $T = T_0$ fixé		
domaine	état	nom
$P < P_{\text{sat}}(T_0)$	(V)	vapeur sèche
$P = P_{\text{sat}}(T_0)$	(V)	vapeur juste saturante <b>ou</b> vapeur saturante sèche
	(V) – (L)	vapeur saturante <b>ou</b> vapeur humide
	(L)	liquide (juste) saturant
$P > P_{\text{sat}}(T_0)$	(L)	liquide

Lorsqu'un liquide ou une vapeur est saturant, alors il est dans un état de pression et de température tel que les deux phases liquide et vapeur puissent coexister (ou coexistent).

### I.4.iii – diagramme de CLAPEYRON

Le *diagramme de CLAPEYRON* est la représentation de l'état dans lequel existe un corps en fonction de la pression et du volume massique.

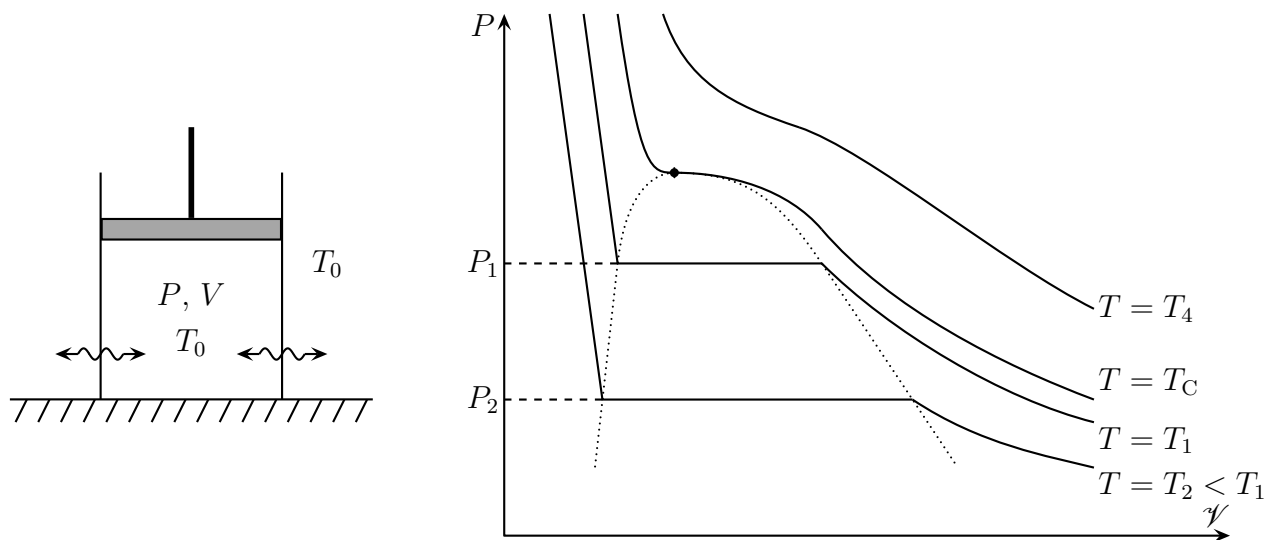
◇ Il est préférable de tracer l'état du corps en fonction du volume massique  $\mathcal{V}$  plutôt qu'en fonction du volume  $V$  car le volume massique est une grandeur intensive.

#### ★ construction

◇ Prenons un récipient thermostaté de volume réglable et faisons varier le volume tout en mesurant la pression  $P$ .

◇ Par un relevé des différents volume nous pouvons représenter dans le plan  $(P, \mathcal{V})$  l'état du corps le long d'une isotherme.

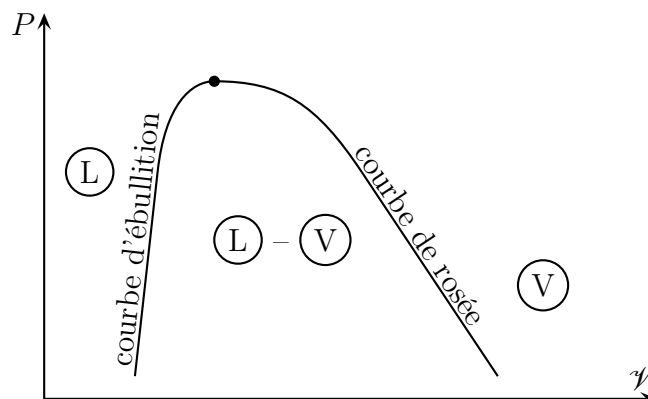




- ✧ Nous pouvons remarquer que la coexistence liquide – vapeur sur une isotherme se traduit par une portion horizontale, *ie.* une isobare.
- ✧ Qu'une isobare soit une isotherme pour un corps pur coexistant sous deux phases, c'est normal et c'est conforme à ce que nous apprend le diagramme  $(P,T)$ .

### ★ description

- ✧ Pour l'ensemble des corps pur, le diagramme de CLAPEYRON a l'allure ci-dessous.



La *courbe d'ébullition* est la courbe dans le diagramme de CLAPEYRON séparant la zone où le corps pur est liquide de la zone où il y a coexistence liquide – vapeur.

La *courbe de rosée* est la courbe dans le diagramme de CLAPEYRON séparant la zone où le corps pur est vapeur de la zone où il y a coexistence liquide – vapeur.

- ✧ Les caractéristiques de ce diagramme sont les suivantes :
  - les courbes de rosée et d'ébullition se rejoignent au point critique.
  - la courbe d'ébullition est très verticale

### I.4.iv – théorème des moments

## ★ titre

Le *titre massique* en vapeur (resp. en liquide) d'un corps pur représente la proportion de masse de vapeur (resp. de liquide) d'un corps et vaut :

$$x_v = \frac{\text{masse de vapeur}}{\text{masse totale}} = \frac{m_v}{m} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\text{masse de liquide}}{\text{masse totale}} = \frac{m_\ell}{m}$$

Le *titre molaire* en vapeur (resp. en liquide) d'un corps pur représente la proportion de quantité de vapeur (resp. de liquide) d'un corps et vaut :

$$x_v = \frac{\text{quantité de vapeur}}{\text{quantité totale}} = \frac{n_v}{n} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\text{quantité de liquide}}{\text{quantité totale}} = \frac{n_\ell}{n}$$

Pour un corps pur, titre massique et titre molaire ont la même valeur.

- ◇ Dans la suite nous parlerons donc de « titre » sans autre précision.
- ◇ Notons qu'en chimie il est important de distinguer les deux notions car les corps étudiés sont rarement des corps purs.

La somme des titres en vapeur et en liquide vaut 1 :  $x_v + x_\ell = 1$ .

- ◇ En effet, en utilisant l'extensivité de la masse :

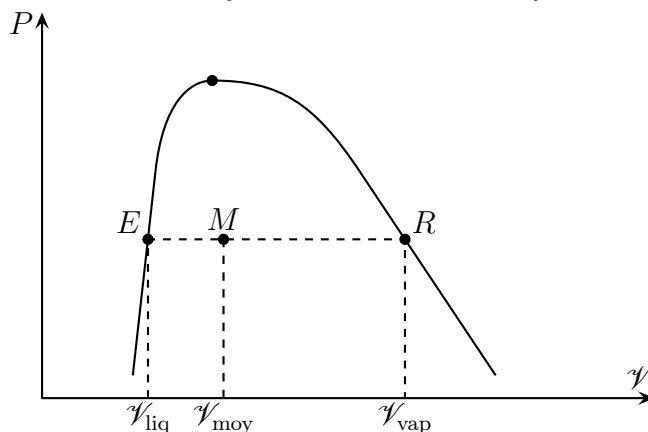
$$m = m_v + m_\ell \quad \rightsquigarrow \quad 1 = \frac{m_v}{m} + \frac{m_\ell}{m} \quad \rightsquigarrow \quad 1 = x_v + x_\ell$$

## ★ théorème

## THÉORÈME DES MOMENTS

En notant  $M$  le point représentatif d'un corps pur,  $E$  et  $R$  les points situés sur les courbes d'ébullition et de rosée à la même pression que  $M$ , alors :

$$x_v = \frac{EM}{ER} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{MR}{ER}$$



- ◇ Pour le démontrer, utilisons l'extensivité du volume :

$$V = V_v + V_\ell \rightsquigarrow m \mathcal{V} = m_v \mathcal{V}_v + m_\ell \mathcal{V}_\ell \rightsquigarrow \mathcal{V} = x_v \mathcal{V}_v + x_\ell \mathcal{V}_\ell \rightsquigarrow$$

◇ Et comme  $x_v + x_\ell = 1$ , nous obtenons :

$$\mathcal{V} = x_v \mathcal{V}_v + (1 - x_v) \mathcal{V}_\ell \rightsquigarrow x_v = \frac{\mathcal{V} - \mathcal{V}_\ell}{\mathcal{V}_v - \mathcal{V}_\ell} \quad \text{et} \quad x_\ell = \frac{\mathcal{V}_v - \mathcal{V}}{\mathcal{V}_v - \mathcal{V}_\ell}$$

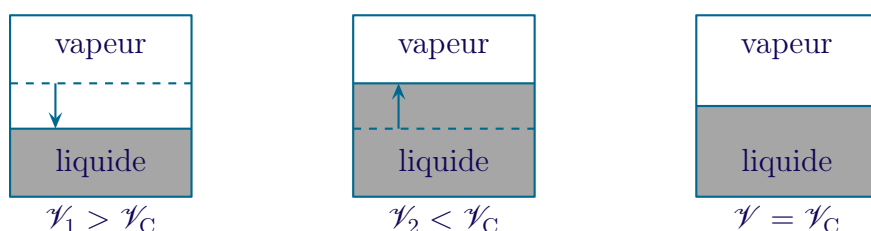
- ◇ Il reste maintenant à trouver comment lire  $\mathcal{V}_v$  et  $\mathcal{V}_\ell$ .
- ◇ Commençons par nous souvenir que le liquide et la vapeur **ne se mélangent pas**, *ie.* tout se passe comme si la vapeur et le liquide étaient « seuls » chacun de leur côté.
- ◇ Dans ces conditions, les états du liquide et de la vapeur ne dépendent pas de leurs proportions respectives mais **uniquement** de la température et de la pression.
- ◇ Donc la masse volumique  $\mathcal{V}_v$  de la vapeur **pour le système représenté par le point  $M$**  correspond à la masse volumique de la vapeur du corps pur pour la pression  $P_0$  et la température  $T_0$  du système et **pour n'importe quelle composition**.
- ◇ Nous pouvons alors regarder le point  $E$  qui est effectivement un état à la même pression  $P_0$  et à la même température  $T_0$  que le système représenté par  $M$  mais composé uniquement de vapeur.
- ◇ La masse volumique  $\mathcal{V}_v$  du système représenté par le point  $R$  est donc bien la masse volumique de la vapeur du système représenté par le point  $M$ .
- ◇ Avec un même raisonnement, nous pouvons trouver que la masse volumique  $\mathcal{V}_\ell$  du système représenté par le point  $E$  est la masse volumique du liquide du système représenté par le point  $M$ .
- ☞ *Remarque* : insistons sur le fait que la raison fondamentale pour laquelle nous pouvons lire les volumes massiques de la vapeur et du liquide aux points  $R$  et  $E$  est que ces deux phases ne sont pas miscibles. Dans le cas de phases miscibles le volume massique dépendra de la proportion de chacun des constituants.

### ★ intérêt

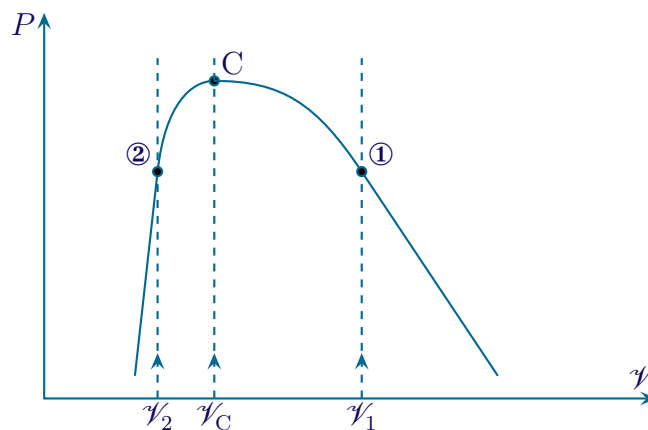
- ◇ Le théorème permet de voir directement quelle est la composition d'un corps pur en plaçant le point représentatif dans le diagramme de CLAPEYRON.
- ◇ Nous pouvons remarquer que si le point  $M$  est très proche de la courbe d'ébullition, alors  $ME$  était très petit devant  $ER$  et le titre en vapeur diminuait, ce qui est cohérent avec le fait que le point se rapproche de la zone où le corps est entièrement liquide.

### ★ expérience

- ◇ Considérons trois récipients de volume invariables remplis avec trois masses différentes d'un même corps pur :
  - pour le premier,  $\mathcal{V}_1 > \mathcal{V}_C$  où  $\mathcal{V}_C$  est le volume massique correspondant au point critique
  - pour le deuxième,  $\mathcal{V}_2 < \mathcal{V}_C$
  - pour le troisième,  $\mathcal{V} = \mathcal{V}_C$
- ◇ Augmentons la température dans ces trois récipients et observons ce qu'il se passe.



- ✧ Dans le premier, celui tel que  $\mathcal{V}_1 > \mathcal{V}_C$ , l'augmentation de température provoque une baisse de la quantité de liquide. Cela se comprend en regardant le diagramme de CLAPEYRON. L'augmentation de la température fait « monter » le point représentatif de l'état du système qui se rapproche alors de plus en plus de la courbe de rosée : la proportion en volume de vapeur augmente et au point ① il n'y a plus que de la vapeur dans le récipient.
- ✧ Dans le deuxième, c'est l'effet inverse qui se passe. En augmentant la température, le niveau de liquide augmente. Cela s'explique en remarquant que le point représentatif dans le diagramme de CLAPEYRON se rapproche de la courbe d'ébullition. Au point ②, le liquide remplit tout le récipient. Notons qu'ici une augmentation de la température a pour conséquence une **liquéfaction** de la vapeur.
- ✧ Enfin, pour le dernier récipient, le niveau du liquide change très peu et disparaît subitement. En effet, le point représentatif reste toujours assez loin des deux courbes de rosée et d'ébullition : il y a toujours sensiblement la même proportion en volume de vapeur et de liquide. Une fois le point critique atteint, il n'y a plus de différence entre liquide et vapeur, la surface de séparation disparaît.



- ✧ Pour que les phénomènes décrits soient visibles, il faut une augmentation lente de la température de sorte que le corps pur contenu à l'intérieur des récipients soit homogène en température. Une montée en température trop rapide pourrait faire « bouillir » le liquide près des parois. C'est pourquoi ces phénomènes sont plutôt observés dans le sens d'un refroidissement, quand la température baisse tout doucement.
- ✧ Lors de la descente en température pour le récipient « critique », le passage par le point critique provoque le phénomène d'opalescence critique : les légères fluctuations de température à l'intérieur du récipient font que le corps est présent soit sous forme liquide, soit sous forme vapeur. Cela provoque un brouillard épais. Lorsque ce brouillard se dissipe, le niveau de liquide est tout de suite au bon endroit.
- ✧ Ce type de comportement est utilisé pour le remplissage des bouteilles de gaz domestiques. Si le corps stocké (du butane) n'est pas sous phase gaz dans la bouteille mais sous phase essentiellement liquide, la bouteille n'en est pour autant pas « remplie » de liquide. Les bouteilles sont remplies de sorte à être supérieur au volume critique du butane. Ainsi, en cas d'accident et d'augmentation intempestive de la température, le butane contenu à l'intérieur de la bouteille deviendrait du gaz, ce qui aurait pour effet une élévation modérée de la pression. Si tout le butane devenait liquide, l'augmentation de la pression suite à l'augmentation de la température serait telle que la bouteille exploserait ce qui ne ferait que « entretenir la cause intempestive d'augmentation de la température ».

## I.5 – Trouver l'état d'un corps pur

### I.5.i – analyse

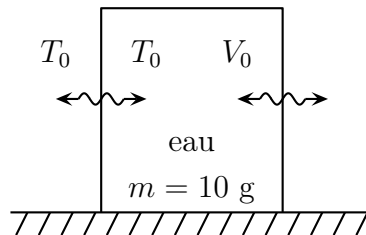
- ✧ L'objectif de trouver l'état d'un corps pur consiste à trouver sous quelle phase il est ou s'il est sous deux phases en équilibre et dans quelle proportion.

- ✧ Pour cela nous devons déjà regarder quelles sont les contraintes imposées par le dispositif.
- ✧ Si le dispositif impose à la fois la température et la pression, alors nous pouvons regarder dans les tables (*ie.* les données) quelles sont les températures de changement de phase à cette pression afin d'en déduire la phase présente.
- ✧ Si un seul des deux paramètres  $P$  et  $T$  est fixé, alors il peut y avoir équilibre. Il faut alors faire une hypothèse et la vérifier.

hypothèse	nous savons	nous devons vérifier
il y a équilibre entre deux phases	$P = P_{\text{sat}}(T_0)$ <b>et</b> $T = T_0$	les quantités de corps dans les deux phases sont compatibles avec la quantité initiale
il n'y a qu'une phase	<b>soit</b> $P = P_0$ <b>soit</b> $T = T_0$	la grandeur $T$ ou $P$ non imposée par le dispositif est compatible avec la phase présente

### I.5.ii – exemple

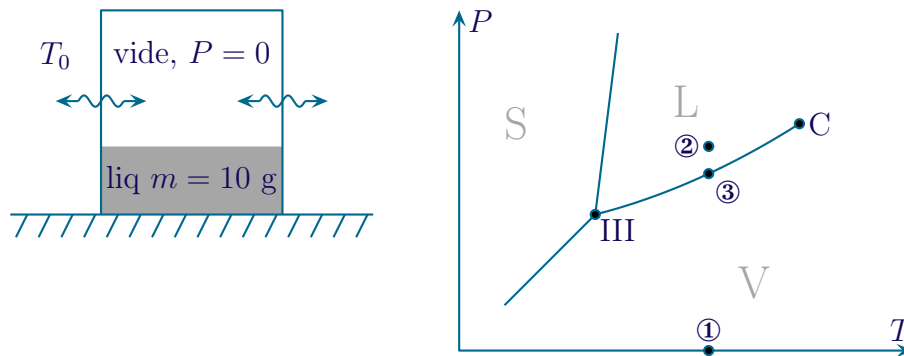
- ✧ Considérons une enceinte de volume  $V_0 = 10$  L dans laquelle est introduite une masse  $m = 10$  g d'eau. Le récipient est thermostaté à la température  $T_0 = 100$  °C.



- ✧ Quel est l'état de l'eau dans le récipient ?
- ✧ Analyse physique :
  - ➔ L'eau est seule dans le récipient, il n'y a *rien* avec, en particulier il n'y a pas d'air. C'est donc un problème de corps pur.
  - ➔ Deux paramètres intensifs sont imposés par l'expérimentateur ( $T$  et  $\mathcal{V}$ ) donc l'état du corps est parfaitement déterminable
  - ➔ les grandeurs pertinentes sont ici :  $V_0$ ,  $m$  et  $T_0$  en tant que paramètres et  $R$  et  $\rho_\ell$  (masse volumique du liquide) pour décrire le comportement thermodynamique de l'eau
- ✧ Notons qu'ici des grandeurs de comportement thermique comme  $\gamma$  ou  $c_\ell$  ne vont pas intervenir puisque nous ne considérons pas une transformation mais « juste » un état d'équilibre.
- ✧ Analyse technique. Comme l'état du corps n'est (pour l'instant) pas connu, nous allons faire des hypothèses.

#### ★ hypothèse : 100 % de liquide

- ✧ Supposons que toute l'eau soit sous forme liquide.
- ✧ Nous connaissons la température et l'état de l'eau, nous devons donc chercher la pression afin de voir si elle est compatible avec l'existence de la phase liquide.
- ✧ En tant que liquide de volume massique  $\mathcal{V}_\ell = 1,0$  L.kg<sup>-1</sup>, le volume occupé par l'eau liquide vaut donc 10 cL et est très inférieur au volume de l'enceinte : il reste du vide au dessus.
- ✧ Le vide exerçant une pression nulle, l'eau est donc sous forme liquide à pression nulle.
- ✧ Ce n'est pas possible conformément au diagramme ( $P, T$ ) (point ①).



### ★ hypothèse : 100 % de vapeur

- ◇ Supposons qu'il y ait 100 % de l'eau qui soit sous phase vapeur.
- ◇ Nous connaissons donc la température et l'état de l'eau, nous devons vérifier que la grandeur non imposée (la pression) est compatible avec l'état de l'eau.
- ◇ Considérons que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait. Alors la pression pour une masse  $m = 10 \text{ g}$  à la température  $T_0$  et dans le volume  $V_0$  vaut :

$$P = \frac{n R T_0}{V_0} = \frac{m}{M_{\text{eau}}} \times \frac{R T_0}{V_0} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ bar}$$

- ◇ Or la pression de vapeur saturante à  $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  de l'eau vaut  $P_{\text{sat}}(T_0) = 1,0 \text{ bar}$ .
- ◇ Nous pouvons constater que  $P > p_{\text{sat}}(T_0)$  **et** que l'eau est entièrement sous forme vapeur : d'après le diagramme ( $P, T$ ) diagramme (point ②) c'est contradictoire.
- ◇ L'eau n'est donc pas entièrement sous forme vapeur.

### ★ hypothèse : coexistence liquide – vapeur

- ◇ Faisons l'hypothèse de la coexistence de la vapeur et du liquide.
- ◇ Alors nous connaissons parfaitement la température  $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  et la pression qui vaut, parce qu'il y a coexistence du liquide et de la vapeur  $P = P_{\text{sat}}(T_0) = 1,0 \text{ bar}$ .
- ◇ Calculons la quantité de vapeur et de liquide.
- ◇ En négligeant le volume de liquide (au maximum 10 cL) devant celui occupé par la vapeur (environ 10 L), nous pouvons écrire la loi des gaz parfaits pour la vapeur :

$$m_v = M_{\text{eau}} n_v = M_{\text{eau}} \frac{P_{\text{sat}}(T_0) (V_0 - V_\ell)}{R T_0} = 5,8 \text{ g}$$

- ◇ Nous avons alors, par extensivité de la masse :

$$m_\ell = m - m_v = 4,2 \text{ g}$$

- ◇ Les valeurs trouvées sont tout à fait possible, c'est donc bien l'état dans lequel est l'eau.

### ★ morale

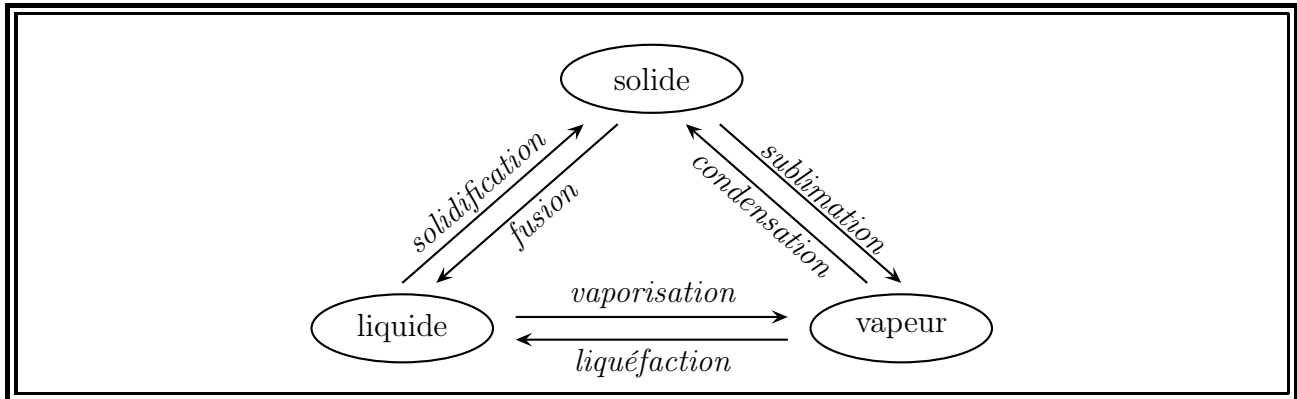
- ◇ Nous n'étions pas obligé de faire toutes les hypothèses, notamment celle où toute l'eau est sous forme liquide, nous ne la ferons désormais plus.
- ◇ Lorsque nous « sentirons » du premier coup la bonne hypothèse, nous n'aurons pas besoin de faire les autres pour vérifier qu'elles ne marchent pas car, comme nous l'impose l'analyse physique : lorsque deux grandeurs intensives de description sont imposées, le corps ne peut être que dans un seul état.

## II – Transitions de phase d'un corps pur

### II.1 – Variations des fonctions d'état

#### II.1.i – définitions

- ◇ Les changements de phase d'un corps portent des noms différents suivant le changement qui a lieu.



- ◇ Dans la vie courante, nous avons tendance à différencier l'ébullition de l'évaporation alors que physiquement ce sont toutes les deux des vaporisations.
- ◇ Le fait de donner des noms différents signifie seulement que techniquement, au niveau des contraintes imposées par l'expérimentateur, c'est différent : pour l'ébullition il y a augmentation de température, pour l'évaporation il y a évacuation de la vapeur formée (rappelons qu'un liquide enfermé dans un récipient hermétique ne s'évapore pas).
- ◇ Ceci dit, physiquement parlant il se passe la même chose : un liquide passe sous forme vapeur. Nous ne distinguerons donc pas les deux afin de ne pas créer d'ambiguïté supplémentaire.
- ◇ Nous allons maintenant chercher ce qu'il advient des fonctions d'état lors du changement de phase d'un corps pur.

#### II.1.ii – la transformation envisagée : l'isobare

- ◇ Considérons un changement d'état se faisant à pression constante.
- ◇ Comme il s'agit d'un corps, le fait que le changement d'état se fasse à pression donnée implique que la température soit thermodynamiquement imposée.
- ◇ Dans ces conditions la transformation isobare est aussi isotherme.



- ◇ Déterminons  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta U$  pour cette transformation.

#### II.1.iii – enthalpie de changement de phase

##### ★ définition

Lorsqu'un corps passe de la phase ① à la phase ② à température  $T = T_0$  et pression  $P = P_0$  constante, sa variation d'enthalpie massique vaut :

$$\Delta h_{12} \triangleq \ell_{12}(T_0) \quad \text{où :}$$

$\ell_{12}(T_0)$  est l'enthalpie de changement de phase et s'exprime en  $\text{J.kg}^{-1}$ .

- ✧ Dans le cas d'une vaporisation nous parlerons donc d'enthalpie de vaporisation, pour une fusion, l'enthalpie de fusion, ...
- ✧ Parce que l'enthalpie est une fonction d'état, la variation d'enthalpie entre les phases ① et ② est l'opposé de la variation d'enthalpie entre les phases ② et ① :  $\Delta h_{12} = -\Delta h_{21}$ .
- ✧ L'enthalpie de fusion et l'enthalpie de solidification sont opposées.

L'enthalpie de changement de phase dépend de la température à laquelle se fait le changement de phase.

### ★ interprétation

- ✧ Nous savons que lors des transformations isobares, nous pouvons écrire :  $\Delta H = Q_P$  lorsque seules les forces pressantes apportent de l'énergie par travail.
- ✧ En considérant lors de la transformation envisagée, le système ne reçoive de l'énergie uniquement par transfert thermique, alors nous avons :

$$\Delta H_{12} = m \ell_{12} = Q_P$$

L'enthalpie de changement de phase représente l'énergie à apporter au corps pur pour qu'il change de phase.

- ✧ Expérimentalement, nous savons qu'il faut « chauffer » pour faire bouillir de l'eau ou faire fondre un glaçon.

Les enthalpies de changement de phase de fusion, de vaporisation et de sublimations sont positives.

$$\ell_{s \rightarrow \ell} > 0 ; \quad \ell_{\ell \rightarrow v} > 0 \quad \text{et} \quad \ell_{s \rightarrow v} > 0$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  vaut :

$$\ell_{\text{vap}}(100 \text{ }^\circ\text{C}) = 2,25 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

- ✧ Cette énergie à fournir est extrêmement importante. En effet, il faut autant d'énergie  $\mathcal{E} = 2,25 \text{ MJ}$  pour vaporiser une masse  $m = 1,0 \text{ kg}$  d'eau liquide que pour augmenter de  $\Delta T = \frac{\mathcal{E}}{m c_\ell} = 540 \text{ K}$  la température de la même masse d'eau liquide.
- ✧ Cela signifie qu'être « brûlé » par de l'eau vapeur à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  est aussi physiologiquement grave que d'être brûlé par de l'eau liquide à  $T = 640 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ✧ Cette « réserve énergétique » au niveau des changements d'état a donné lieu à une autre dénomination des enthalpies de changement de phase.

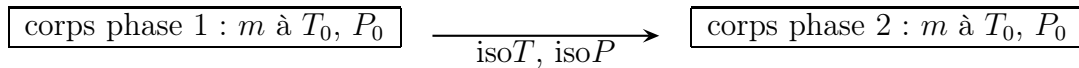
Les enthalpies de changement de phase de fusion, vaporisation et sublimation sont aussi appelée *chaleur latente* de fusion, vaporisation et sublimation.

- ✧ Le vocable « latent » fait référence au fait que l'énergie est bien contenue quelque part, prête à servir.



## II.1.iv – entropie de changement de phase

◇ Reprenons la transformation initiale.



◇ Comme le système est homogène en grandeurs intensives (la température et la pression) puisqu'il s'agit d'une transformation isotherme et isobare, nous pouvons utiliser l'identité thermodynamique :

$$dH = T dS + V dP \stackrel{\text{iso}P}{=} T dS \quad \rightsquigarrow \quad dS = \frac{dH}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S = \int \frac{dH}{T} \stackrel{\text{iso}T}{=} \int \frac{dH}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int dH = \frac{\Delta H}{T_0}$$

Lorsqu'un corps passe de la phase ① à la phase ② à température  $T = T_0$  et pression  $P = P_0$  constante, sa variation d'entropie massique vaut :

$$\Delta s_{12} = \frac{\ell_{12}(T_0)}{T_0} \quad \text{où :}$$

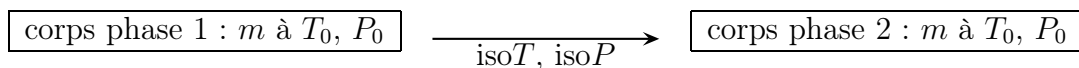
$\ell_{12}(T_0)$  est l'enthalpie de changement de phase à la température  $T_0$  du changement de phase.

◇ Étant donné les signes des enthalpies de changement de phase, nous avons :

- pour une fusion :  $\Delta s_{s \rightarrow \ell} > 0$
- pour une solidification :  $\Delta s_{\ell \rightarrow s} < 0$
- pour une vaporisation :  $\Delta s_{\ell \rightarrow v} > 0$
- pour une liquéfaction :  $\Delta s_{v \rightarrow \ell} < 0$

## II.1.v – variation d'énergie interne

◇ Reprenons la transformation initiale.



◇ Par définition même de l'enthalpie, nous pouvons écrire :

$$U = H - P V \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = \Delta H - \Delta(P V)$$

◇ Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre sur le premier principe, le produit  $P V$  est non négligeable uniquement pour la phase vapeur.

◇ Nous obtenons donc :

$$\Delta U_{\text{fusion}} = \Delta H_{\text{fusion}} \quad \text{et} \quad \Delta U_{\text{solidification}} = \Delta H_{\text{solidification}}$$

◇ Lorsqu'il y a une phase vapeur, cela donne, en considérant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait :

$$\Delta U_{\text{vaporisation}} = \Delta H_{\text{vaporisation}} - \left( (P V)_{\text{vapeur}} - \cancel{(P V)_{\text{liq}}} \right) = m \ell_{\text{vaporisation}} - n R T_0$$

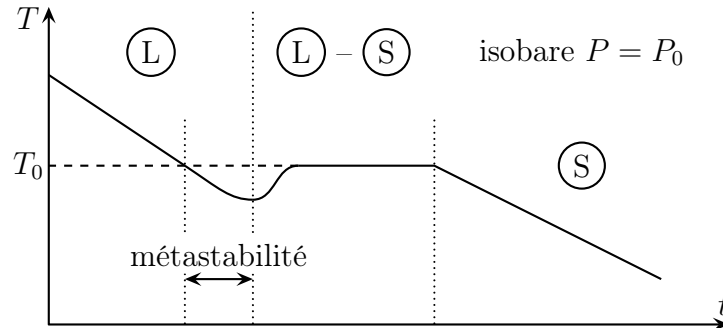


Pour la variation d'énergie interne, il faut retrouver l'expression à chaque fois, contrairement aux variations d'enthalpie et d'entropie qui peuvent être données directement.

## II.2 – Retard à la transition de phase

### II.2.i – résultats

- ◇ Lorsque le refroidissement est lent, en regardant de près l'évolution de la température, nous pouvons constater qu'elle ressemble plutôt à ce qui est représenté ci-dessous.



- ◇ Nous pouvons constater qu'il existe un domaine dans lequel du liquide *ne devrait* pas exister car il est à une température où seul le solide devrait être présent.
- ◇ Dans ces conditions, le liquide est dit *métastable*.

Une phase est dite *métastable* lorsqu'elle n'est pas thermodynamiquement la plus stable mais que des raisons cinétiques empêchent d'évoluer.

### II.2.ii – interprétation

- ◇ Il est très coûteux énergétiquement parlant de **faire apparaître** une interface de type solide / liquide.
- ◇ Il est en revanche beaucoup plus facile au niveau énergétique de faire grossir un solide déjà existant.
- ◇ Il en est de même pour la vaporisation où la formation de la première bulle est énergétiquement défavorisée.

Un corps est dit *surfondu* lorsqu'il est en phase liquide métastable au lieu d'être en phase solide.

Un liquide est dit *surchauffé* lorsqu'il est en phase liquide métastable au lieu d'être en phase vapeur.

### II.2.iii – effets cinétiques célèbres

#### ★ le four à micro-onde

- ◇ Dans la vie de tous les jours, il faut faire attention à la surchauffe de l'eau dans un four à micro-onde.
- ◇ Il peut en effet arriver que suite à un chauffage un peu trop long dans le four, de l'eau dans une tasse soit à  $120^\circ\text{C}$  mais n'ait pas commencé à bouillir.
- ◇ Tout ajout d'un élément extérieur (cuillère, sucre en poudre, sachet de thé, ...) fait cesser cette surchauffe et provoque l'ébullition immédiate de l'eau qui peut alors être projetée et provoquer de sérieuses brûlures.

### ★ le diamant

- ◇ Le diamant n'est qu'une variété allotropique du carbone et ce n'est pas la variété la plus stable à pression et température ambiante : le graphite est plus stable.
- ◇ Autrement dit, au bout d'un « certain temps », tous les diamants doivent redevenir des mines de crayons.
- ◇ Cela ne se produit pas car, cinétiquement, cette transformation prend quelques milliards d'années.
- ◇ Ainsi s'il n'est pas thermodynamiquement vrai que le diamant soit éternel, cette affirmation est juste à l'échelle humaine.

### ★ Effet MPEMBA

- ◇ L'expérience montre que de l'eau initialement chaude se solidifie plus vite que de l'eau initialement froide.
- ◇ Cet effet n'est pas pour l'instant entièrement expliqué.
- ◇ Une des pistes est que la convection de l'eau initialement chaude faciliterait les transferts thermiques entre le congélateur et l'eau.

## II.3 – Transformation avec un changement d'état

### II.3.i – méthode

- ◇ Comment calculer une variation de fonction d'état pour une transformation quelconque durant laquelle il y a un changement de phase ?
- ◇ Pour ce faire, nous allons utiliser systématiquement la même méthode :
  - nous allons utiliser le pouvoir des fonctions d'état et donc déterminer la variation des fonctions d'état non sur la transformation réelle mais sur une transformation fictive
  - chaque transformation fictive verra **soit**  $T$  ou  $P$  changer, **soit** un changement de phase se réaliser à  $T$  et  $P$  constant.
  - Le but étant que l'étape « changement de phase » se fasse à la température et pression de référence, celle pour laquelle nous disposerons de données numériques

### II.3.ii – exemple

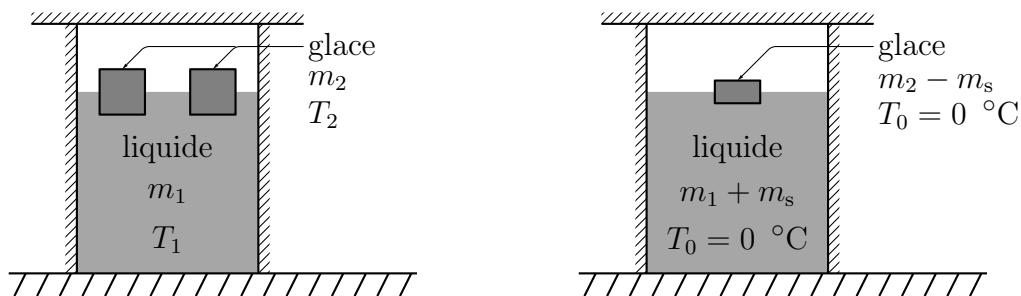
#### ★ expérience – analyse

- ◇ Considérons un calorimètre dans lequel nous mélangeons une masse  $m_1 = 100$  g d'eau liquide à la température  $T_1 = 40$  °C avec une masse  $m_2 = 10$  g d'eau solide à la température  $T_2 = -10$  °C.
- ◇ Sachant que les capacités thermiques massiques de l'eau liquide et solide sont  $c_\ell = 4,18$  J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> et  $c_s = 2,1$  J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> et que l'enthalpie de fusion de l'eau à  $T_0 = 0$  °C vaut  $\ell_{\text{fus}} = 327$  J.g<sup>-1</sup>, cherchons quel est l'état final de l'eau.
- ◇ Analyse physique :
  - étant donné qu'il n'y a pas équilibre thermique initialement entre la glace et l'eau liquide, nous voyons qu'il va y avoir des échanges thermique jusqu'à atteindre l'équilibre, la glace a toute les chances de fondre, au moins en partie
  - l'évolution se passe dans un calorimètre (que nous supposons idéal) donc de manière isobare et sans réaliser de transfert thermique avec l'atmosphère ambiante
  - la transformation de l'ensemble de l'eau est donc adiabatique et sans travail (la dilatation est négligée)
  - les grandeurs pertinentes sont :  $m_1$  et  $m_2$  pour l'extensivité,  $c_\ell$ ,  $c_s$ ,  $\ell_{\text{fus}}$  et  $T_0$  pour le comportement thermique et  $T_1$  et  $T_2$  pour les conditions initiales

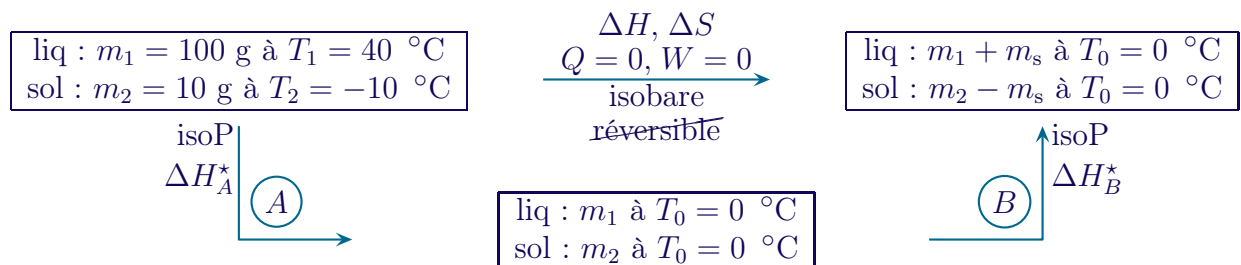
- la transformation n'est *a priori* pas quasistatique et n'est certainement pas réversible
- ◇ Analyse technique :
  - ici nous allons prendre comme système l'ensemble de l'eau
  - chacune des sous partie sera décrite par un seul paramètre intensif : la température
  - comme il s'agit d'une évolution dans un calorimètre, nous utiliserons plutôt l'enthalpie que l'énergie interne
  - ici comme nous ne connaissons pas *a priori* l'état final (coexistence ou non de deux phases) nous allons faire des hypothèses et les vérifier.

★ première hypothèse : coexistence liquide – solide

- ◇ Supposons qu'à la fin il reste de la glace.



- ◇ Nous connaissons donc la température finale et nous devons vérifier que les quantités de solide et de liquides sont possibles grâce au chemin fictif suivant :
- (A) changement des température de l'eau solide et de l'eau liquide afin d'atteindre la température de coexistence des deux phases
  - (B) fusion d'une partie de l'eau solide



- ◇ Calculons la variation d'enthalpie totale :

$$\Delta H = \Delta H_A^* + \Delta H_B^* = 0$$

- ◇ Or, sur chaque transformation fictive nous avons :

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta H_A^* &= m_2 c_s (T_0 - T_2) + m_1 c_{el} (T_0 - T_1) \\ \rightarrow \Delta H_B^* &= m_s \ell_{\text{fusion}} \end{aligned}$$

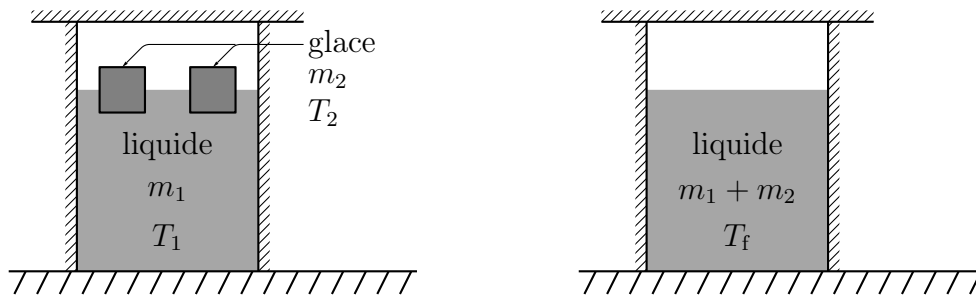
- ◇ Nous obtenons ainsi :

$$m_2 c_s (T_0 - T_2) + m_1 c_{el} (T_0 - T_1) + m_s \ell_{\text{fus}} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad m_s = -\frac{m_2 c_s (T_0 - T_2) + m_1 c_{el} (T_0 - T_1)}{\ell_{\text{fus}}} = 50 \text{ g}$$

- ◇ Ce résultat n'est évidemment pas possible car il implique qu'il reste une masse  $m_2 - m_s = -40 \text{ g}$  d'eau solide.

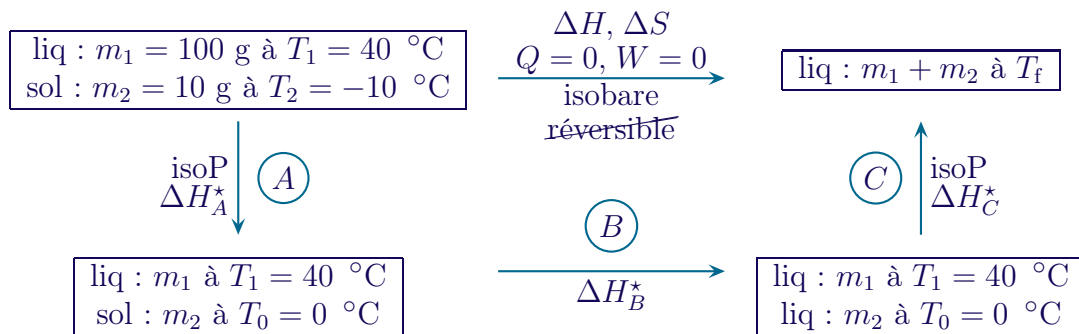
★ **deuxième hypothèse : tout est liquide à la fin**

◇ La situation est alors la suivante.



◇ Nous ne connaissons pas  $T_f$  et allons donc la calculer grâce au chemin fictif suivant :

- (A) augmentation de la température de l'eau solide jusqu'à la température de changement de phase
- (B) fusion de la totalité de l'eau solide
- (C) égalisation des températures des deux masses d'eau



◇ Or, sur chaque transformation fictive nous avons :

- $\Delta H_A^* = m_2 c_s (T_0 - T_2)$
- $\Delta H_B^* = m_2 \ell_{\text{fusion}}$
- $\Delta H_C^* = m_2 c_s (T_f - T_0) + m_1 c_\ell (T_f - T_1)$

◇ Nous obtenons ainsi :

$$m_2 c_s (T_0 - T_2) + m_2 \ell_{\text{fusion}} + m_2 c_s (T_f - T_0) + m_1 c_\ell (T_f - T_1) = 0$$

◇ Et en isolant  $T_f$  :

$$T_f = \frac{-m_2 c_s (T_0 - T_2) - m_2 \ell_{\text{fusion}} + m_2 c_s T_0 + m_1 c_\ell T_1}{m_2 c_s + m_1 c_\ell} = 28,8^\circ\text{C}$$

◇ Cette température étant tout à fait compatible avec l'existence de l'eau liquide sous la pression ambiante, cela confirme l'exactitude de l'hypothèse.

★ **bilan entropique**

◇ Comme la transformation du système envisagée est adiabatique, l'entropie échangée  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{front}}}$  est nulle ce qui implique  $\Delta S = S_c$ .

◇ Pour calculer  $\Delta S$ , comme il s'agit d'une fonction d'état, nous allons utiliser les mêmes étapes que pour le calcul de  $\Delta H$ .

◇ Cela donne, avec des techniques usuelles :

→ (A) changement de température d'une phase condensée :  $\Delta S_A^* = m_2 c_s \ln \frac{T_0}{T_2}$

→ (B) changement de phase à  $T_0$  :  $\Delta S_B^* = m_2 \frac{\ell_{\text{fus}}}{T_0}$

→ (C) changement de température de phases condensées :  $\Delta S_A^* = m_2 c_\ell \ln \frac{T_f}{T_0} + m_1 c_\ell \ln \frac{T_f}{T_1}$

✧ Nous obtenons ainsi :

$$\Delta S = m_2 c_s \ln \frac{T_0}{T_2} + m_2 \frac{\ell_{\text{fus}}}{T_0} + m_2 c_\ell \ln \frac{T_f}{T_0} + m_1 c_\ell \ln \frac{T_f}{T_1} = 1,7 \text{ J.K}^{-1}$$

✧ Comme  $\Delta S = S_c$ , nous obtenons  $S_c > 0$ , ce qui confirme le fait que la transformation soit irréversible.

# Le corps pur sous plusieurs phases

## Au niveau du cours

### ★ Les définitions

◇ Sont à savoir :

- phase, solide, liquide, gaz, vapeur, phase condensée, fluide, fluide critique, variété allotropique
- diagramme  $(P,T)$ , point triple, point critique
- pression de vapeur saturante, diagramme de CLAPEYRON, titre
- vapeur sèche, vapeur saturante, vapeur saturante humide, liquide (juste) saturant
- vaporisation, liquéfaction, solidification, fusion, sublimation, condensation
- liquide surchauffé, liquide surfondu
- enthalpie de changement de phase (chaleur latente), entropie de changement de phase

### ★ Les grandeurs

◇ Connaître :

- l'ordre de grandeur de l'enthalpie de vaporisation de l'eau
- les pressions et températures triples et critiques de l'eau

### ★ Les lois

◇ Connaître :

- la représentation qualitative des diagrammes  $(P,T)$  et de CLAPEYRON pour un corps pur usuel et pour l'eau
- le théorème des moments
- l'expression des variations des fonctions d'états pour une transformation isobare, isotherme

### ★ la phénoménologie

◇ Connaître :

- savoir interpréter un diagramme  $(P,T)$ , un diagramme de CLAPEYRON
- connaître les phénomènes cinétiques qui peuvent avoir lieu lors de changement de phase

## Au niveau de l'analyse

### ★ Analyse physique

◇ Il faut savoir repérer si un dispositif est *a priori* probablement sous deux phases ou si c'est *a priori* impossible.

### ★ Analyse technique

◇ Il faut savoir décrire l'état d'un système composé d'un corps pur sous plusieurs phases.

## Au niveau des savoir-faire

### ★ petits gestes

◇ Il faut savoir :

- déterminer un état d'équilibre (coexistence de plusieurs phases ou non, proportion de chacune)
- savoir calculer une variation de fonction d'état lors d'une transformation quelconque avec changement d'état

### ★ exercices classiques

◇ Savoir refaire :

- la détermination de l'état de l'eau dans un réacteur thermostaté
- la détermination expérimentale de l'enthalpie de solidification de l'eau



# Table des matières

<b>I</b>	<b>États d'un corps pur</b>	<b>1</b>
I.1	Notion de phase . . . . .	1
I.1.i	définition restreinte . . . . .	1
I.1.ii	définition générale . . . . .	2
I.2	Phénoménologie . . . . .	2
I.2.i	courbes de refroidissement isobare . . . . .	2
I.2.ii	résultats expérimentaux . . . . .	2
	pour $P_{\text{III}} < P < P_c$ . . . . .	2
	pour $P < P_{\text{III}}$ . . . . .	3
	pour $P > P_c$ . . . . .	4
I.2.iii	morale . . . . .	4
I.3	Diagramme $(P,T)$ . . . . .	4
I.3.i	objectif – construction . . . . .	4
I.3.ii	description . . . . .	5
	pour un corps pur usuel . . . . .	5
	une exception de taille : l'eau . . . . .	6
I.3.iii	interprétation . . . . .	7
	un point placé dans le diagramme . . . . .	7
	placer un point dans le diagramme . . . . .	7
I.4	Description de la coexistence liquide – vapeur . . . . .	8
I.4.i	pression de vapeur saturante . . . . .	8
I.4.ii	du nouveau vocabulaire . . . . .	9
I.4.iii	diagramme de CLAPEYRON . . . . .	9
	construction . . . . .	9
	description . . . . .	10
I.4.iv	théorème des moments . . . . .	10
	titre . . . . .	11
	théorème . . . . .	11
	intérêt . . . . .	12
	expérience . . . . .	12
I.5	Trouver l'état d'un corps pur . . . . .	13
I.5.i	analyse . . . . .	13
I.5.ii	exemple . . . . .	14
	hypothèse : 100 % de liquide . . . . .	14
	hypothèse : 100 % de vapeur . . . . .	15
	hypothèse : coexistence liquide – vapeur . . . . .	15
	morale . . . . .	15
<b>II</b>	<b>Transitions de phase d'un corps pur</b>	<b>16</b>
II.1	Variations des fonctions d'état . . . . .	16
II.1.i	définitions . . . . .	16
II.1.ii	la transformation envisagée : l'isobare . . . . .	16
II.1.iii	enthalpie de changement de phase . . . . .	16
	définition . . . . .	16
	interprétation . . . . .	17
II.1.iv	entropie de changement de phase . . . . .	18
II.1.v	variation d'énergie interne . . . . .	18
II.2	Retard à la transition de phase . . . . .	19

II.2.i	résultats . . . . .	19
II.2.ii	interprétation . . . . .	19
II.2.iii	effets cinétiques célèbres . . . . .	19
	le four à micro-onde . . . . .	19
	le diamant . . . . .	20
	Effet MPEMBA . . . . .	20
II.3	Transformation avec un changement d'état . . . . .	20
II.3.i	méthode . . . . .	20
II.3.ii	exemple . . . . .	20
	expérience – analyse . . . . .	20
	première hypothèse : coexistence liquide – solide . . . . .	21
	deuxième hypothèse : tout est liquide à la fin . . . . .	22
	bilan entropique . . . . .	22

# Thermodynamique

## Chapitre 6

### Machines thermiques

# Machines thermiques

Nous arrivons à ce qui a véritablement motivé la fondation de la thermodynamique : l'étude des machines thermiques indépendamment de leur technologie. Dans ce chapitre nous allons donc utiliser tout ce que nous avons appris jusque là avec le premier principe, le second principe et lors de la description du corps pur sous plusieurs phases. Il y aura assez peu de véritables nouvelles lois dans ce chapitre qui comportera essentiellement de nouvelles définitions et quelques nouveaux outils.

C'est ainsi que dans la première partie nous allons poser les bases de ce que sont les machines thermiques afin de voir les différents types de machines qui sont intéressants en pratique. Dans la deuxième troisième partie, nous verrons un des exemples les plus classiques de machine thermique : le moteur à essence.

## I – Tout ce que nous pouvons dire sans rien savoir (ou presque)

### I.1 – Une « machine thermique »

#### I.1.i – premières définitions

Une *machine thermique* est un dispositif fonctionnant en cycle et échangeant de l'énergie par transfert thermique et par travail avec l'extérieur.

- ◇ Une telle définition peut surprendre car elle semble ne rien dire *a priori* puisque n'importe quel système échange de l'énergie par transfert thermique ou par travail avec l'extérieur.
- ◇ En fait, le point important est qu'une machine doit fonctionner en cycles, *ie.* elle doit pouvoir fonctionner indéfiniment.

Une *machine motrice* est une machine thermique dont le but est de fournir véritablement de l'énergie par travail à l'extérieur.

- ◇ Inutile de se compliquer la vie, il s'agit bien de tout ce qui est moteur ! Sauf les moteurs électriques.

Une *machine réceptrice* est une machine qui reçoit véritablement de l'énergie par travail de la part de l'extérieur.

- ◇ Cette énergie est le plus souvent apportée par mouvement d'un moteur électrique.

#### I.1.ii – premier choix

- ◇ Dans toute la suite, nous appellerons « système », le corps subissant les transformations et **pas ce qui le contient**.
- ◇ Ainsi tout ce qui est piston, cylindre, arbres, ... sont **exclus** du système.

### I.1.iii – premier résultat

Une *machine monotherme* est une machine n'échangeant de l'énergie par transfert thermique qu'avec un seul thermostat.

◇ Cette définition n'est pas surprenant étant donné celle de « transformation monotherme ».

Il n'existe pas de machine monotherme motrice.

#### ★ démonstration

◇ Considérons un cycle complet de la machine thermique. Alors, sur ce cycle, les bilans énergétiques et entropiques permettent d'écrire, avec les notations usuelles :

$$\Delta U = 0 = W + Q \quad \text{et} \quad \Delta S = 0 = S_e + S_c$$

◇ Le second principe impose  $S_c \geq 0$  donc  $S_e \leq 0$ .

◇ Or, puisque les échanges thermiques se font avec un seul thermostat, nous pouvons écrire :

$$S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{front}}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{thst}}} = \frac{1}{T_{\text{thst}}} \int \delta Q = \frac{Q}{T_{\text{thst}}}$$

◇ Nous obtenons donc  $Q \leq 0$  puis  $W = -Q \geq 0$ .

◇ Cette dernière expression implique que le système reçoit effectivement de l'énergie.

◇ Conclusion : pour avoir un moteur, il faut au minimum une machine fonctionnant entre deux thermostats.

## I.2 – Une autre version du second principe

### I.2.i – inégalité de CLAUSIUS

#### INÉGALITÉ DE CLAUSIUS

Pour une machine thermique échangeant les transferts thermiques  $Q_k$  avec les thermostats de température  $T_k$ , nous avons :

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$

#### ★ démonstration

◇ Écrivons la variation d'entropie sur l'ensemble du cycle :

$$\Delta S^{\text{fct} \rightarrow \text{état}} = \sum (\Delta S_k) = \sum \left( \frac{Q_k}{T_k} + S_{c,k} \right) = \left( \sum \frac{Q_k}{T_k} \right) + \underbrace{S_c}_{\geq 0} \stackrel{\text{cycle}}{=} 0$$

## I.2.ii – version historique

Il n'existe pas de système pour lequel l'énergie aille spontanément des zones de température basse aux zones de température élevée.

### ★ démonstration

- ◇ Considérons un système qui ne fasse qu'échanger de l'énergie par transfert thermique entre deux thermostat, l'un dit froid de température  $T_f$  et l'autre dit chaud de température  $T_c > T_f$ .
- ◇ Envisageons une évolution spontanée, *ie.* une évolution qui peut durer indéfiniment.
- ◇ Il est alors possible de définir un cycle de transformation car il existe au moins deux instants pour lesquels les états du système et de l'extérieur sont identiques.
- ◇ Sur ce cycle, le bilan énergétique se réduit à  $\Delta U = 0 = Q_c + Q_f$  puisque le système ne fait **que** échanger des transferts thermiques.
- ◇ Nous obtenons alors  $Q_c = -Q_f$ .
- ◇ L'inégalité de CLAUSIUS donne ainsi :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad \rightsquigarrow \quad Q_c \underbrace{\left( \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right)}_{> 0} \leq 0 \quad \rightsquigarrow \quad Q_c \geq 0$$

- ◇ Finalement, du point de vue du système, l'énergie est **reçue** de la part de la source chaude et effectivement **fournie** à la source froide.

## I.3 – « Des » machines thermiques

### I.3.i – intérêt d'une machine

#### ★ rôle d'une machine

- ◇ Il existe tout d'abord les moteurs dont le rôle et l'intérêt pratique est un peu à développer.
- ◇ En effet quand nous entendons « moteur » ou même « machine motrice », nous pensons spontanément aux moteurs de véhicules qui les font avancer : le travail effectivement fournir par le moteur a pour but d'être converti en énergie cinétique.
- ◇ Mais il existe aussi d'autre machine motrices dont le but n'est pas de fabriquer de l'énergie cinétique, mais de l'énergie électrique. Les centrales électriques et autres groupes électrogènes sont donc aussi à ranger dans la catégorie des machines motrices.
- ◇ L'autre grand type de machine thermique est une machine dont le but est de réaliser des transferts thermiques contraires au sens naturel : ces machines « réchauffent le chaud et refroidissent le froid en même temps ».
- ◇ Ces machines sont extrêmement utiles et courantes puisqu'il s'agit des réfrigérateurs, climatiseurs et autres pompes à chaleur.

#### ★ restriction

- ◇ Nous avons déjà vu que les machines monothermes ne pouvaient avoir qu'un seul rôle : recevoir de l'énergie par mouvement et la redonner par transfert thermique. Il s'agit par exemple :
  - des radiateurs électriques (conversion de l'énergie électrique en « chaleur »)
  - des frottements mécaniques (conversion de l'énergie mécanique en « chaleur »)

- ✧ Afin de pouvoir rencontrer des cas de machines intéressantes, nous sommes obligés d'ajouter au moins un thermostat avec qui échanger de l'énergie par transfert thermique.

Une machine thermique est dite *ditherme* lorsqu'elle échange de l'énergie par transfert thermiques avec deux thermostats.

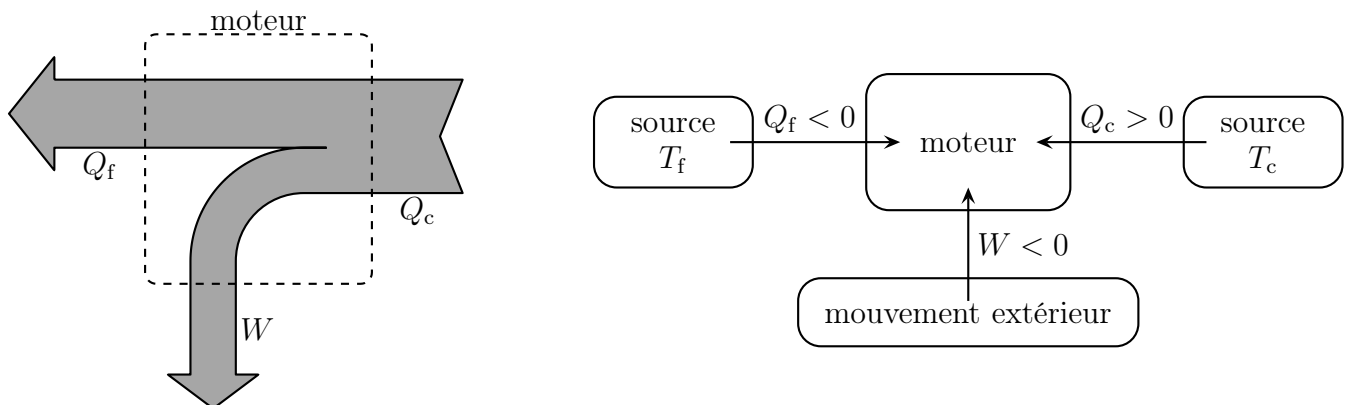
- ✧ Dans toute la suite et de manière assez intuitive :
- nous appellerons « chaud » le thermostat de température  $T_c$  la plus élevée
  - nous appellerons « froid » le thermostat de température  $T_f$  la plus basse
- ✧ Nous avons donc  $T_c > T_f$ .
- ✧ N'oublions pas que la notion de chaud et froid est **relative** et que dans certains cas,  $T = -15\text{ °C}$  est qualifié de chaud.

### I-3·ii – moteurs dithermes

#### ★ présentation

Le rôle d'un moteur ditherme est de fournir un travail.

- ✧ Autrement dit, avec les notations usuelles, la seule chose que nous imposons à un moteur, c'est que, sur un cycle nous ayons finalement  $W < 0$ .
- ✧ Représentons le bilan énergétique d'un moteur ainsi que sa schématisation conventionnelle.



#### ★ rendement

Un *rendement* caractérise la qualité d'une transformation énergétique et vaut :

$$\eta = \frac{\text{énergie ou puissance intéressante}}{\text{énergie ou puissance coûteuse}} > 0$$

Un rendement est inférieur à 1.

- ✧ En effet, comme il s'agit d'une **conversion énergétique**, il n'est pas possible d'avoir, à la fin, plus d'énergie qu'il n'y avait à en convertir.

Pour un moteur ditherme, le rendement s'écrit :

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

Pour un moteur ditherme, le rendement est majoré :

$$\eta \leq \eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

- ✧ Cela signifie que quels que soient la technologie, les matériaux, le carburant utilisé, à partir du moment où nous connaissons, pour un moteur ditherme, la température extrême obtenue lors de la combustion et la température ambiante, alors son rendement est limité.

Un moteur thermique ne sera jamais un parfait convertisseur énergétique.

### ★ rendement maximal

- ✧ Sur un cycle le bilan énergétique pour le moteur s'écrit :

$$\Delta U = 0 = W + Q_c + Q_f \quad \rightsquigarrow \quad W = -Q_c - Q_f \quad \rightsquigarrow \quad \eta = -\frac{W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

- ✧ Or d'après l'inégalité de CLAUSIUS et sans oublier que  $Q_c > 0$  :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$$

- ✧ Et nous trouvons bien  $\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$ .

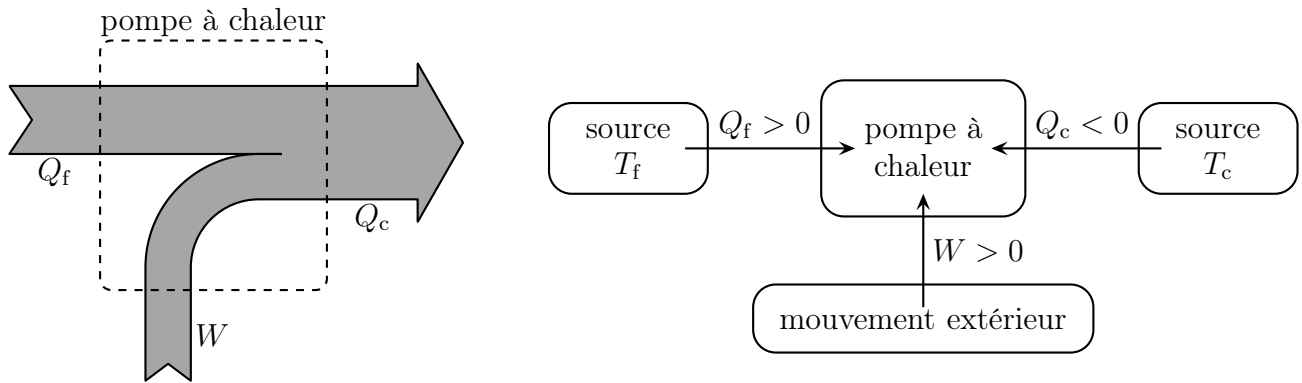
## I-3.iii – pompes à chaleur

### ★ présentation

Le rôle d'une pompe à chaleur est de fournir de l'énergie par transfert thermique à la source chaude.

- ✧ Autrement dit, il faut « réchauffer le chaud », ce qui donne, avec les notations usuelles,  $Q_c < 0$ .  
 ✧ Représentons le bilan énergétique d'une pompe à chaleur ainsi que sa schématisation conventionnelle.





### ★ efficacité

- ✧ Ici la pompe à chaleur ne réalise pas à proprement parler de transformation énergétique puisqu'il s'agit essentiellement de **transporter** de l'énergie de la source froide vers la source chaude. Il est donc difficile de parler de rendement.

Une *efficacité* caractérise la qualité d'un transport énergétique et vaut :

$$e = \frac{\text{énergie ou puissance intéressante}}{\text{énergie ou puissance coûteuse}} > 0$$

Une efficacité pour une pompe à chaleur ditherme est supérieure à 1.

- ✧ En effet, nous pouvons voir sur la représentation énergétique que la source chaude reçoit non seulement l'énergie  $W$  mais aussi l'énergie venant de la source froide.

Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité vaut :

$$e = \left| \frac{Q_c}{W} \right| = -\frac{Q_c}{W}$$

Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité est majorée :

$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

### ★ efficacité maximale

- ✧ Sur un cycle le bilan énergétique pour le moteur s'écrit :

$$\Delta U = 0 = W + Q_c + Q_f \rightsquigarrow Q_f = -Q_c - W$$

- ✧ En remplaçant dans l'inégalité de CLAUSIUS  $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$  :

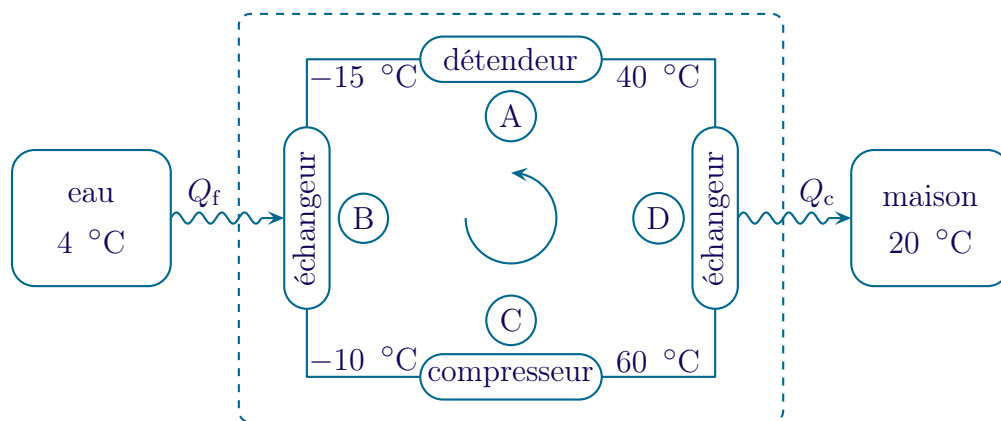
$$\frac{Q_c}{T_c} - \frac{Q_c}{T_f} - \frac{W}{T_f} \leq 0 \rightsquigarrow T_f Q_c - T_c Q_c - T_c W \leq 0 \rightsquigarrow -Q_c (T_c - T_f) \leq W T_c$$

- ✧ Et en divisant de part et d'autre par  $W (T_c - T_f) > 0$ , nous arrivons bien à :

$$e \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

### ★ fonctionnement qualitatif

- ◇ Il peut paraître étrange qu'une pompe à chaleur puisse réchauffer le chaud **tout en refroidissant le froid**. Et pourtant, c'est bien ce qui se passe.
- ◇ Illustrons cela sur un exemple qui pourrait exister (les températures qui suivent sont donnée à titre illustratif et ne correspondent pas forcément à une machine réelle).
- ◇ Prenons pour exemple une pompe à chaleur fonctionnant entre de l'eau liquide à  $-4$  celsius située dans un puit et l'air de la maison à  $20$  °C.
- ◇ Une telle installation a pour rôle de réchauffer la maison à  $20$  °C avec l'énergie contenue dans l'eau à  $4$  °C. Comme nous sentons bien que cette opération n'est pas naturelle, nous comprenons mieux le nom de « pompe à chaleur » associée à un tel dispositif.
- ◇ Toute « l'astuce » consiste à élever ou baisser la température **sans échange thermique**, uniquement avec du travail (compression ou détente).



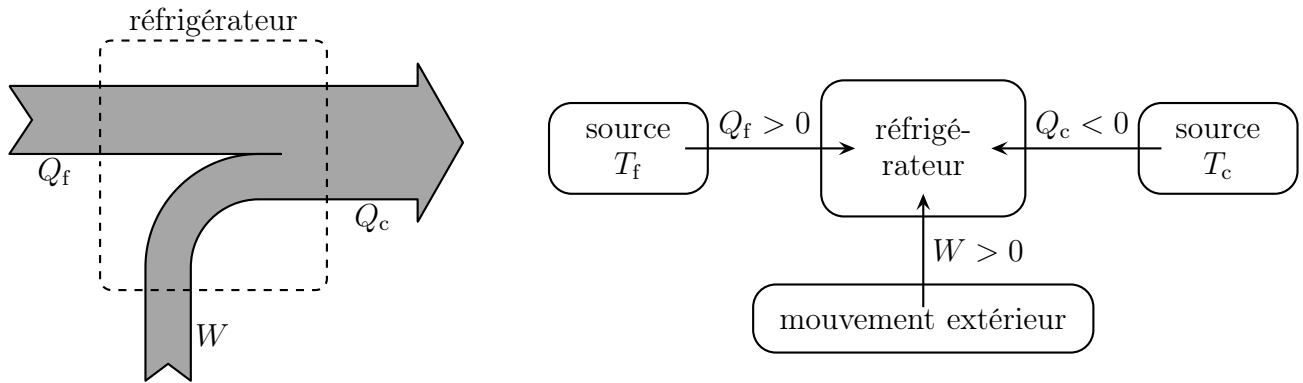
- ◇ Le schéma synoptique représenté ci-dessus montre que la pompe à chaleur est constitué d'un fluide en écoulement (par ex. du fréon) subissant tout un cycle de transformations :
  - (A) un détendeur abaissant la température de  $40$  °C à  $-15$  °C
  - (B) un échangeur thermique permettant de prendre de l'énergie à l'eau à  $4$  °C
  - (C) un compresseur augmentant la température de  $-10$  °C à  $60$  °C
  - (D) un échangeur thermique permettant de donner de l'énergie à l'air de la maison à  $20$  °C
- ◇ Et finalement, quand nous faisons le bilan de l'ensemble, nous voyons que de l'énergie est enlevée à la source froide, de l'énergie fournie à la source chaude et que tout ça ne fonctionne « que » en injectant de l'énergie électrique.

## I-3.iv – réfrigérateur

### ★ présentation

Le rôle d'un réfrigérateur est de capter de l'énergie par transfert thermique à la source froide.

- ◇ Autrement dit, il faut « refroidir le froid », ce qui donne, avec les notations usuelles,  $Q_f > 0$ .
- ◇ Représentons le bilan énergétique d'un réfrigérateur ainsi que sa schématisation conventionnelle.



- ◇ Il s'agit des mêmes représentations que pour la pompe à chaleur !
- ◇ La différence entre pompe à chaleur et réfrigérateur n'est pas physique mais technique : l'un est optimisé pour réaliser au mieux  $Q_c$ , l'autre pour réaliser au mieux  $Q_f$ .

### ★ efficacité

Pour un réfrigérateur ditherme, l'efficacité vaut :

$$e = \left| \frac{Q_f}{W} \right| = + \frac{Q_f}{W}$$

Pour un réfrigérateur, l'efficacité est majorée :

$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$



pour retenir les expressions des efficacités maximales de la pompe à chaleur et du réfrigérateur, c'est simple : il suffit de savoir que c'est la température de la source utile divisée par la différence des température. Ainsi, pour une pompe à chaleur, c'est  $Q_c$  qui est important, donc c'est  $T_c$  au numérateur.

### ★ efficacité maximale

- ◇ Sur un cycle le bilan énergétique pour le moteur s'écrit :

$$\Delta U = 0 = W + Q_c + Q_f \rightsquigarrow Q_c = -Q_f - W$$

- ◇ En remplaçant dans l'inégalité de CLAUSIUS  $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$  :

$$-\frac{Q_f}{T_c} - \frac{W}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \rightsquigarrow -T_f Q_f - T_f W + T_c Q_c \leq 0 \rightsquigarrow Q_f (T_c - T_f) \leq W T_f$$

- ◇ Et en divisant de part et d'autre par  $W (T_c - T_f) > 0$ , nous arrivons bien à :

$$e \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

## I-3.v – diagramme de RAVEAU

### ★ présentation

Le diagramme de RAVEAU représente dans le plan  $(Q_c, Q_f)$  les différentes machines dithermes.

- ◇ L'utilité de ce diagramme réside essentiellement dans la représentation simultanée de toutes les machines thermiques possibles.
- ◇ Ce diagramme ne sera pas, en revanche, utilisé comme aide lors de l'application de lois.

### ★ distinguer l'impossible du possible

- ◇ Écrivons l'inégalité de CLAUSIUS sur un cycle :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad \rightsquigarrow \quad Q_c \leq -\frac{T_c}{T_f} Q_f$$

- ◇ Cela signifie que seules les machines situées dans la zone **en-dessous** de la droite  $Q_c = -\frac{T_c}{T_f} Q_f$  sont physiquement possible.
- ◇ Nous pouvons donc éliminer un demi-plan du diagramme de RAVEAU.

### ★ distinguer les moteurs des récepteurs

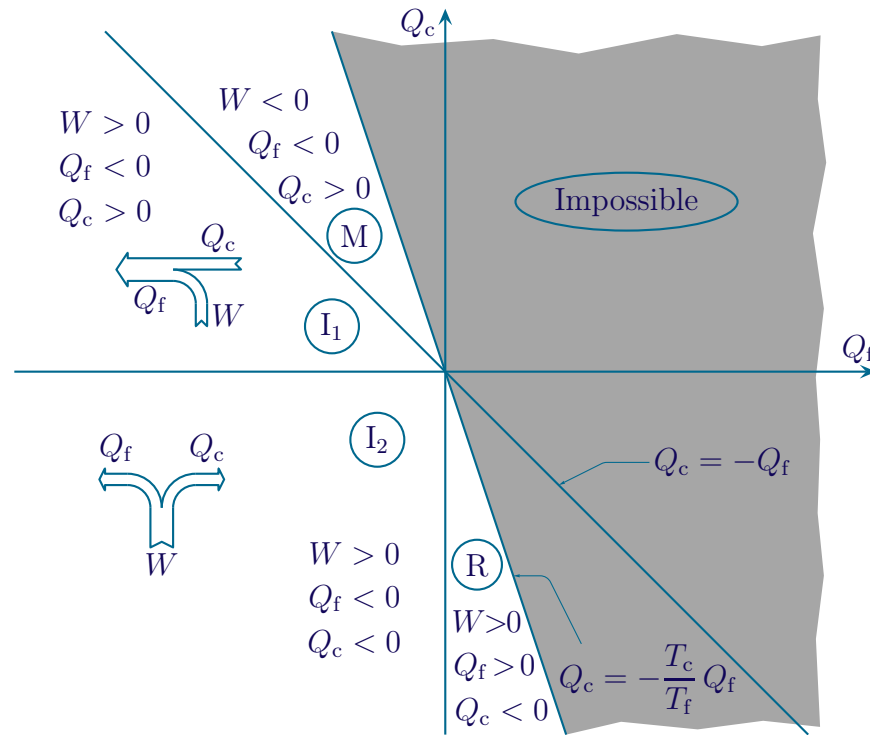
- ◇ Supposons qu'une machine thermique soit motrice, *ie.* que  $W < 0$ .
- ◇ Écrivons le bilan énergétique de cette machine :

$$0 = W + Q_c + Q_f \quad \rightsquigarrow \quad -Q_c - Q_f = W < 0 \quad \rightsquigarrow \quad Q_c > -Q_f$$

- ◇ Finalement les machines situées dans la zone **au-dessus** de la droite  $Q_c = -Q_f$  sont des machines motrices. Les autres étant des machines réceptrices.

### ★ représentation et analyse

- ◇ Commençons par tracer ce que nous savons :
  - la zone grisée est la zone interdite par le second principe *via* l'inégalité de CLAUSIUS
  - la zone **(M)** est la zone dans laquelle sont situées les moteurs thermiques car  $W < 0$ ,  $Q_c > 0$  et  $Q_f < 0$ .
  - la zone **(R)** est la zone dans laquelle sont situées les pompes à chaleur et les réfrigérateurs car  $W > 0$ ,  $Q_c < 0$  et  $Q_f > 0$



- ✧ Nous constatons qu'il reste deux grandes zones dans les récepteurs :  $I_1$  et  $I_2$ . Dans ces zones nous avons représenté le bilan énergétique afin de mieux voir ce qu'il se passe.
- ✧ Pour la zone  $I_1$ , nous pouvons voir que la machine reçoit de l'énergie par travail et que dans le même temps l'énergie passe des zones de température élevée aux zones de température basse. C'est une machine **inutile** car c'est une machine qui utilise de l'énergie ( $W$ ) pour réaliser un transfert énergétique naturel et spontané.
- ✧ Pour la zone  $I_2$ , nous pouvons voir que la machine reçoit de l'énergie par travail restituée aux deux sources  $T_c$  et  $T_f$ . Cela implique que ces deux sources ont le même rôle physique, ce qui rend inutile la machine. Quitte à ce que les deux sources soient physiquement aussi utiles, autant prendre deux machines, l'une donnant son énergie uniquement à  $T_c$ , l'autre à  $T_f$ .

## I.4 – La machine idéale

### I.4.i – tout doit être réversible

- ✧ Pour atteindre le rendement maximal, il faut que les inégalités deviennent des égalités.
- ✧ Or la majoration du rendement et des efficacités viennent de l'inégalité de CLAUSIUS qui, elle-même, vient du second principe et de la loi  $S_{\text{créée}} \geq 0$ .
- ✧ Pour obtenir une égalité, il faut donc que toutes les entropies créées soient nulles, *ie.* que l'ensemble du cycle soit réversible.
- ✧ Pour les transformations qui ont lieu au contact du thermostat, la réversibilité implique que la température soit uniforme et, donc que la température de frontière soit celle du système. Mais comme la température de frontière est déjà celle du thermostat, nous trouvons que, finalement, la transformation doit être une isotherme de température  $T_c$  ou  $T_f$ .
- ✧ Entre ces transformations durant lesquelles il y a des échanges thermiques, il y a des transformations durant lesquelles il n'y a **pas** d'échange thermique : ce sont des adiabatiques. Et comme ces étapes doivent aussi être réversibles, cela donne des adiabatiques réversibles, *ie.* des isentropiques.

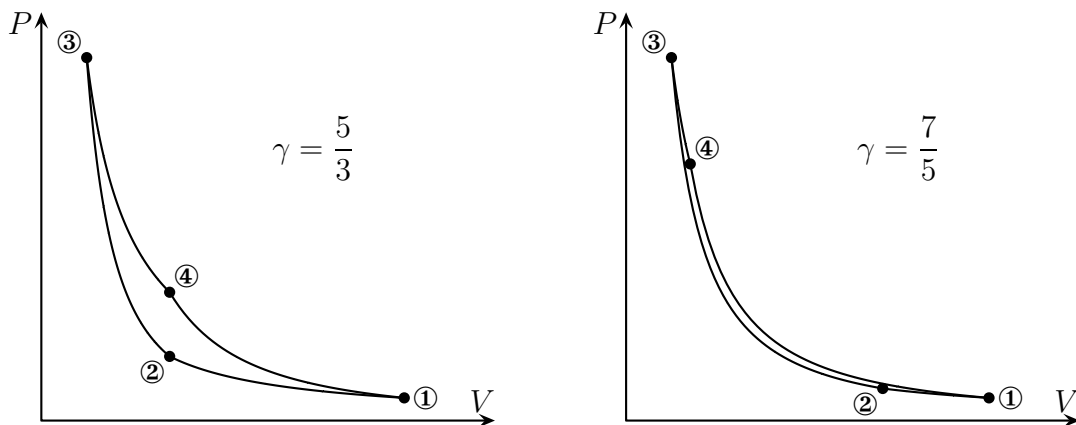
Le *cycle de CARNOT* est le cycle d'une machine ditherme fonctionnant de manière idéale, il est composé de :

- deux adiabatiques réversibles
- deux isothermes

### I.4.ii – représentation du cycle de CARNOT

#### ★ dans le diagramme de WATT

◇ Considérons un gaz parfait subissant un cycle de CARNOT.



◇ Il s'agit bien d'un cycle moteur car lors des transformations ① → ② → ③ l'énergie représentée par l'aire en dessous des courbes correspond à de l'énergie vraiment reçue par le gaz. Pour les transformations ③ → ④ → ①, l'aire correspond à de l'énergie vraiment fournie par le gaz et elle est bien supérieure à la première.

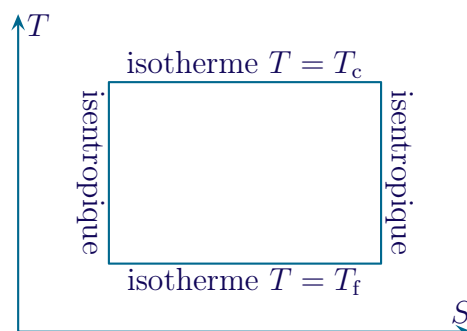
◇ Les cycles étant très écrasés, nous pouvons en conclure qu'ils fournissent très peu d'énergie à chaque parcours.

◇ L'inconvénient de cette représentation est qu'elle dépend du fluide qui subit la transformation.

#### ★ dans le diagramme entropique

Le diagramme entropique est la représentation dans le plan  $(T, S)$  d'une ou de plusieurs transformations.

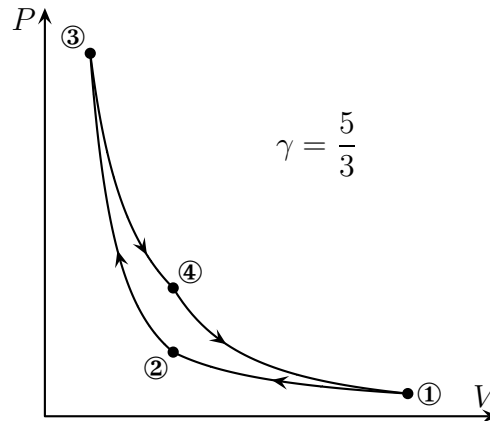
◇ Ici comme le cycle est composé de deux isothermes et de deux adiabatiques réversibles qui sont des isentropiques, cela donne la représentation ci-dessous.



### I.4.iii – vérification du rendement pour un gaz parfait

#### ★ préparation

- ◇ Considérons le cycle de CARNOT pour une machine motrice dont le fluide subissant les transformations est un gaz parfait.



- ◇ Les deux isothermes sont les transformations ① → ② et ③ → ④.  
 ◇ Nous noterons  $T_f = T_1 = T_2$  et  $T_c = T_3 = T_4$ .  
 ◇ De plus l'énergie  $Q_c$  est apportée lors de la transformation ③ → ④.  
 ◇ Comme sur chaque étape il y a du travail échangé, le rendement s'écrit :

$$r = -\frac{W}{Q_c} = -\frac{W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}}{Q_{34}}$$

#### ★ transformation ① → ②

- ◇ Il s'agit d'une isotherme d'un gaz parfait donc le premier principe donne :

$$\Delta U \stackrel{\text{GP}}{=} C_V \Delta T \stackrel{\text{isoT}}{=} 0 = W + Q \quad \rightsquigarrow \quad W = -Q$$

- ◇ Or la pression est définie à chaque instant donc le travail élémentaire s'écrit

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

- ◇ Cela donne donc :

$$W_{12} = \int \delta W = - \int_1^2 P dV \stackrel{\text{GP}}{=} - \int_1^2 \frac{n R T_f}{V} dV \stackrel{\text{isoT}}{=} -n R T_f \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T_f \ln \frac{V_2}{V_1} = -Q_{12}$$

#### ★ transformation ② → ③

- ◇ Il s'agit d'une transformation adiabatique, réversible (donc isentropique) d'un gaz parfait.  
 ◇ Le premier principe donne tout de suite :

$$\Delta U_{23} = W_{23} + \cancel{Q_{23}} = W_{23} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V \Delta T = C_V (T_3 - T_2)$$

### 🌀 autre méthode

- ◇ Nous aurions pu obtenir ce même résultat en intégrant le travail élémentaire.
- ◇ En effet, comme la pression est toujours définie, nous avons  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P dV$  ;
- ◇ De plus une adiabatique réversible d'un gaz parfait est caractérisée par :

$$P V^\gamma = C^{\text{te}} = P_2 V_2^\gamma \quad \rightsquigarrow \quad P = \frac{P_2 V_2^\gamma}{V^\gamma}$$

- ◇ Nous pouvons intégrer :

$$\begin{aligned} W_{23} &= - \int_2^3 P dV = - \int_2^3 \frac{P_2 V_2^\gamma}{V^\gamma} dV = -P_2 V_2^\gamma \int_2^3 \frac{dV}{V^\gamma} = -P_2 V_2^\gamma \left[ \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_2^3 \\ &= \frac{P_2 V_2^\gamma}{\gamma-1} (V_3^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma-1} \left( \underbrace{P_2 V_2^\gamma}_{=P_3 V_3^\gamma} V_3^{1-\gamma} - P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} \right) \\ &= \frac{P_3 V_3 - P_2 V_2}{\gamma-1} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{n R T_3 - n R T_2}{\gamma-1} = \frac{n R}{\gamma-1} (T_3 - T_2) = C_V (T_3 - T_2) = C_V (T_c - T_f) \end{aligned}$$

- ◇ Et nous retrouvons bien  $W_{23} = \Delta U_{23}$ .
- ◇ C'est « un peu » plus long, mais ça marche !

### ★ transformation ③ → ④

- ◇ C'est une isotherme comme ① → ②, nous pouvons donc reprendre les résultats par analogie.
- ◇ Cela donne :

$$W_{34} = -Q_{34} = -n R T_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

### ★ transformation ④ → ①

- ◇ C'est une isentropique comme ② → ③, nous pouvons donc reprendre les résultats par analogie :

$$W_{41} = C_V (T_1 - T_4) = C_V (T_f - T_c)$$

### ★ rassemblement

- ◇ En reprenant l'expression du rendement, nous obtenons :

$$\begin{aligned} r &= -\frac{W_{\text{tot}}}{Q_c} = -\frac{W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}}{Q_{34}} \\ &= -\frac{-n R T_f \ln \frac{V_2}{V_1} + \cancel{C_V (T_c - T_f)} - n R T_c \ln \frac{V_4}{V_3} + \cancel{C_V (T_f - T_c)}}{n R T_c \ln \frac{V_4}{V_3}} = \frac{T_f \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_c \ln \frac{V_4}{V_3}} + 1 \end{aligned}$$

- ◇ De plus sur l'isentropique ② → ③, nous avons :



$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \rightsquigarrow T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1} \rightsquigarrow V_2 = V_3 \left( \frac{T_3}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_3 \left( \frac{T_c}{T_f} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

◇ De même sur l'isentropique ④ → ① :

$$T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \rightsquigarrow V_1 = V_4 \left( \frac{T_4}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_4 \left( \frac{T_c}{T_f} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

◇ En regroupant les deux résultats, cela donne :

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \rightsquigarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \rightsquigarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \frac{V_4}{V_3} \rightsquigarrow r = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

### ★ morale

- ◇ Sachant que tout est réversible, le calcul basé sur l'inégalité de CLAUSIUS est plus rapide et, évidemment, à privilégier.
- ◇ Dans le cas d'un cycle non réversible, écrire le rendement sous la forme  $r = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$  facilite de toute façon les calculs.
- ◇ Une erreur fréquente consiste à calculer  $r = \frac{\sum W}{\sum Q}$ .
- ◇ Le résultat sera alors de 1 à tous les coups car toute l'énergie reçue sous forme de travail doit avoir été fournie sous forme de transfert thermique.
- ◇ Dans le rendement (ou l'efficacité), il faut bien prendre en compte uniquement le **ou les** transferts thermiques intéressants.
- ◇ N'oublions pas, en effet que dans le cas d'un cycle complexe (par ex. le cycle DIESEL à double combustion), il peut y avoir plusieurs étapes durant lesquelles se font des transferts thermiques intéressants.

## I.4.iv – Des diagrammes pour les machines réelles

### ★ diagramme entropique de l'eau

- ◇ Le diagramme entropique représente dans le plan  $(T,s)$  quelques courbes iso :
  - les isobares
  - les isenthalpiques
  - les iso-volume massique
  - les isotitre dans la zone de coexistence des phases liquide et vapeur
- ◇ Notons que dans ce diagramme les isothermes sont des portions horizontales et les isentropiques sont des portions verticales.
- ◇ Placer un point dans ce diagramme permet de trouver toutes les grandeurs intensives attachées à ce point.
- ◇ Exemple :
  - si  $P = 10$  bar et  $T = 200$  °C alors  
 $s = 6,44 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\mathcal{V} = 0,21 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$  et  $h = 2820 \text{ kJ.kg}^{-1}$  (les valeurs se trouvent par interpolation)
  - si le système précédent évolue par une isentropique jusqu'à  $T = 100$  °C, alors  
 $P = 18$  bar,  $\mathcal{V} = 1,3 \text{ m}^3/\text{kg}^{-1}$  et  $h = 2410 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .
- ◇ La partie « gaz parfait » se voit sur le diagramme car elle correspond à des isenthalpiques horizontales.

**★ diagramme de MOLLIER**

- ◇ Le diagramme de MOLLIER représente dans le plan  $(h,s)$  quelques courbes iso :
  - les isothermes
  - les isobares
  - les iso-volume massique
  - les isotitre dans la zone de coexistence des phases liquide et vapeur
- ◇ L'utilisation est du même type que le diagramme entropique.
- ◇ La partie « gaz parfait » se voit sur le diagramme car elle correspond à des isothermes horizontales.

**★ utilité**

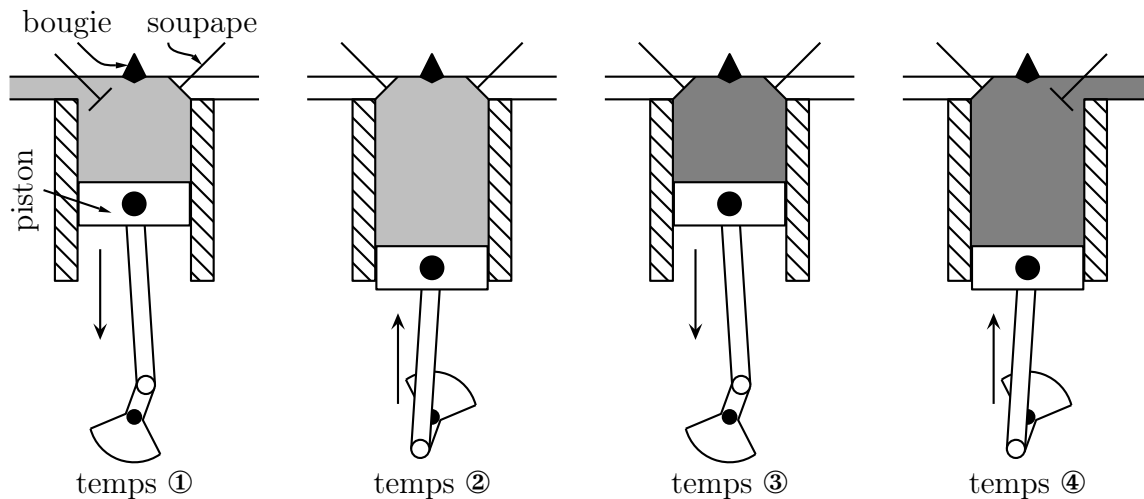
- ◇ Ces diagrammes permettent de déterminer tous les états d'un corps (état thermodynamique) ainsi que toutes les variations de fonction d'état de manière rigoureuse pour un corps non idéal.
- ◇ En d'autres termes, il permet de calculer des « valeurs expérimentalement exactes » sans faire de calcul d'intégration ou autre mais uniquement en lisant des abscisses et des ordonnées sur un diagramme.

## II – Un moteur bien réel : le moteur à essence

### II.1 – Cycle BEAU DE ROCHAS

#### II.1.i – les quatre temps

✧ Dans un moteur à essence « usuel », le fonctionnement est représenté par les schémas suivants.

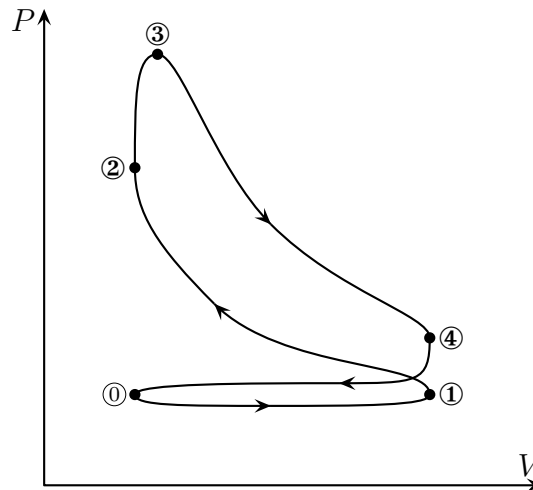


- ✧ 1<sup>er</sup> temps : admission. La (les) soupape(s) d'admission s'ouvre(nt) et le mélange air-carburant entre dans le cylindre. À la fin de ce temps, la (les) soupape(s) se referme(nt).
- ✧ 2<sup>e</sup> temps : compression. Le piston remonte diminuant ainsi le volume de la chambre.
- ✧ L'explosion. Ce n'est pas un temps en soi : c'est entre le 2<sup>e</sup> et le 3<sup>e</sup> temps. Une bougie crée une étincelle qui initie la réaction de combustion entre l'air et le carburant. Cette combustion est extrêmement rapide : c'est une explosion. Elle est si rapide que le piston a à peine le temps de bouger.
- ✧ 3<sup>e</sup> temps : détente. C'est le temps moteur : le gaz échauffé par l'explosion repousse violemment le piston vers le bas. C'est à ce moment là que le travail est véritablement fourni au piston.
- ✧ 4<sup>e</sup> temps : échappement. La (les) soupape(s) d'échappement s'ouvre(nt) et le mélange de gaz brûlés est évacué de la chambre par la remontée du piston.
- ✧ Remarquons qu'il faut deux aller-retour du piston dans le cylindre pour faire un cycle complet.

Montrer les vidéos sur la constitution d'un moteur ainsi que sur son fonctionnement.

#### II.1.ii – représentation du cycle réel

- ✧ La représentation ci-dessous est qualitative car il est extrêmement difficile (impossible ?) de trouver de véritables cycles tracés dans le diagramme de WATT.
- ✧ la pression est celle régnant dans la chambre alors que le volume est celui de la chambre.



- ✧ Au point ①, le piston est à son point mort haut, *ie.* il est à sa position la plus haute possible, le volume à l'intérieur de la chambre est alors très faible mais pas nul.
- ✧ Lors de l'admission ① → ④ le volume augmente et il y a à l'intérieur de la chambre une très légère dépression due au passage du gaz par l'étroit passage laissé par l'ouverture des soupapes.
- ✧ Lorsque le piston est à son point mort bas, le volume de la chambre est maximal et les soupapes se ferment (point ①).
- ✧ La compression ① → ② correspond au 2<sup>e</sup> temps. Le volume diminue, la pression augmente.
- ✧ Lorsque le piston a de nouveau atteint son point mort haut (volume minimal) en ②, une bougie crée une étincelle qui provoque la combustion très rapide des gaz (explosion) entre les points ② et ③. Lors de cette combustion, le piston n'est que très peu descendu.
- ✧ Lors de la détente ③ → ④, le piston descend jusqu'à son point mort bas, *ie.* jusqu'à ce que le volume de la chambre soit minimal.
- ✧ Lorsque les soupapes s'ouvrent (en ④) le contact direct entre les gaz déjà échappés et les gaz brûlés dans la chambre provoque un refroidissement brutal.
- ✧ Le mouvement du piston vers le haut (diminution du volume) permet d'évacuer les gaz brûlés de ④ à ① et un nouveau cycle peut recommencer.
- ✧ Finalement, nous pouvons voir que ce diagramme s'il représente une évolution cyclique, ne représente pas l'évolution cyclique d'un système fermé.

## II.2 – Un modèle simplificateur

### II.2.i – sur le gaz

- ✧ Le mélange { air – carburant } sera considéré comme un gaz parfait de coefficient  $\gamma = 1,4$ .
- ✧ Cela peut paraître presque naturel pour l'air mais le carburant est (en première approximation) une vapeur d'un alcane multicarboné (la référence étant l'octane).
- ✧ Nous allons supposer que le système ne subit **aucune transformation chimique**, autrement dit que ses caractéristiques de description ( $C_P$ ,  $C_V$ ,  $\gamma$  et surtout  $n$ ) restent identiques.
- ✧ Nous considérerons que l'énergie libérée lors de la réaction chimique de combustion provient d'une source thermique externe et, évidemment, virtuelle.

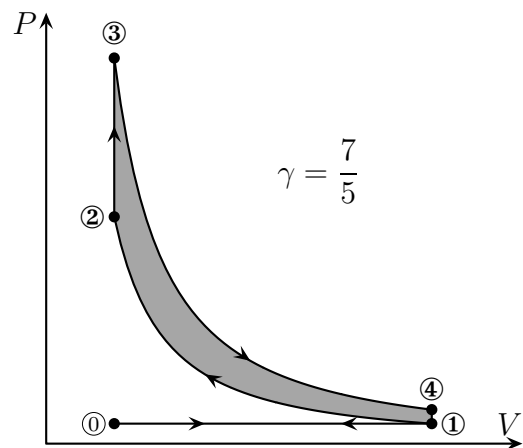
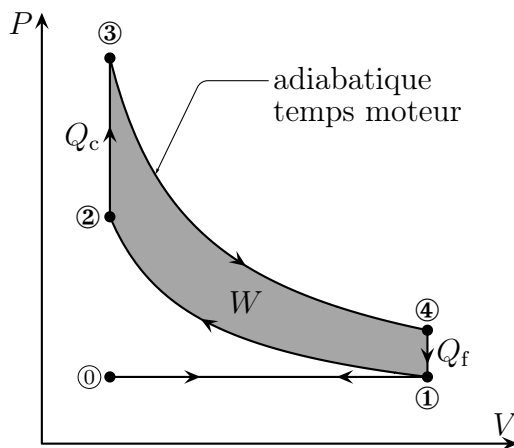
### II.2.ii – et sur les transformations

- ✧ La transformation ① → ④ sera considérée comme étant **isobare**. En négligeant la chute de pression lors de l'admission nous négligeons l'effet « détente de JOULE – THOMSON » lors de ce transit du mélange { air – carburant } des tuyaux d'arrivée à la chambre.

- ✧ La transformation ① → ② sera considérée comme **adiabatique**. En effet rien, lors de cette compression, ne vient apporter de l'énergie au gaz. De plus comme lors de cette admission il n'y a pas d'explosion, pas de choc et que les mouvements du piston ne se font pas à la vitesse du son, nous pouvons supposer que le gaz est toujours en équilibre thermodynamique interne, *ie.* que la transformation est **réversible**.
- ✧ L'explosion ② → ③ est modélisée par une **isochore**.
- ✧ Lors de la détente ③ → ④, nous pouvons considérer, comme pour la compression que la transformation est **adiabatique et réversible** (insistons sur le fait que l'explosion est terminée lors de la détente).
- ✧ L'ouverture des soupapes d'échappement va créer un brusque refroidissement **isochore** ④ → ①.
- ✧ L'échappement ① → ① est modélisé aussi par une **isobare**.

## II.2.iii – vision dans le diagramme de WATT

- ✧ Nous avons représenté le cycle idéalisé sur les diagrammes de WATT ci-dessous.
- ✧ Si le deuxième diagramme de WATT correspond à un gaz parfait de coefficient  $\gamma = \frac{7}{5}$ , le premier diagramme en revanche a été déformé afin de mieux visualiser le cycle.



- ✧ Finalement nous pouvons constater que les transformations ① → ② puis ④ → ① se compensent parfaitement à tout point de vue et ne permettent pas de fournir sur un cycle un travail.
- ✧ Nous allons donc supprimer ces deux étapes pour ne conserver que le cycle ② → ③ → ④ que nous considérerons être parcouru par le même mélange { air – carburant }.
- ✧ N'oublions pas que le mélange { air – carburant } ne subit pas de transformation chimique.

Le cycle BEAU DE ROCHAS est constitué de :

- deux transformations adiabatiques
- deux transformations isochores

## II.3 – Un piètre rendement

### II.3.i – en fonction des températures

- ✧ Il s'agit ici d'un moteur donc le rendement s'écrit  $r = -\frac{W}{Q_c}$  où  $W$  est le travail reçu sur un cycle et  $Q_c$  l'énergie reçue par transfert thermique.
- ✧ En faisant un bilan énergétique sur un cycle, nous trouvons :

$$\Delta U^{\text{cycle}} = 0 = W + Q_c + Q_f \rightsquigarrow -W = Q_c + Q_f \rightsquigarrow r = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

◇  $Q_f$  est l'énergie reçue par transfert thermique lors d'un cycle de la part de la source chaude, *ie.* ici l'énergie reçue par transfert thermique lors de la combustion ② → ③.

◇ Sur la transformation ② → ③, nous avons :

$$Q_{23} \stackrel{\text{1er pcp}}{=} \Delta U_{23} - W_{23} \stackrel{\text{isoV}}{=} \Delta U_{23} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_3 - T_2)$$

◇  $Q_f$  est l'énergie reçue par transfert thermique lors d'un cycle de la part de la source froide, *ie.* ici l'énergie reçue par transfert thermique lors du refroidissement ④ → ①.

◇ Sur la transformation ④ → ①, nous avons :

$$Q_{41} \stackrel{\text{1er pcp}}{=} \Delta U_{41} - W_{41} \stackrel{\text{isoV}}{=} \Delta U_{41} \stackrel{\text{GP}}{=} C_V (T_1 - T_4)$$

◇ En rassemblant, cela donne :

$$r = 1 + \frac{\cancel{C_V} (T_1 - T_4)}{\cancel{C_V} (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

### II.3.ii – en fonction du taux de compression

◇ Notons  $a = \frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{min}}}$ , le taux de compression et cherchons à écrire le rendement en fonction de  $a$ , *ie.* en fonction des volumes.

◇ Étant donné le cycle, le taux de compression peut s'écrire  $a = \frac{V_1 \text{ ou } V_4}{V_2 \text{ ou } V_3}$ .

◇ La transformation ① → ② est une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait, nous pouvons donc utiliser la loi de LAPLACE :

$$T V^{\gamma-1} = C^{\text{te}} \rightsquigarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \rightsquigarrow T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 a^{\gamma-1}$$

◇ De même pour la transformation ③ → ④ :

$$T V^{\gamma-1} = C^{\text{te}} \rightsquigarrow T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_4^{\gamma-1} \rightsquigarrow T_3 = T_4 \left( \frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1} = T_4 a^{\gamma-1}$$

◇ En remplaçant dans l'expression précédente du rendement :

$$r = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_4 a^{\gamma-1} - T_1 a^{\gamma-1}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{(T_4 - T_1) a^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}} = 1 - a^{1-\gamma}$$

◇ Quelques valeurs :

$a$	2	4	6	8
$r$	34 %	43 %	51 %	56 %

## II.3.iii – comparaison avec le moteur de CARNOT

### ★ comment comparer ?

- ◇ Le rendement d'un moteur de CARNOT (moteur idéal) vaut  $r_{id} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$  où  $T_c$  et  $T_f$  sont les températures des sources avec lesquelles se font les transferts thermiques.
- ◇ Ici, le cycle n'étant pas un cycle de CARNOT, nous allons choisir le pire des moteurs idéaux qui puisse faire fonctionner entre les mêmes température.
- ◇ Il faut donc que le moteur à cycle de CARNOT ait une température « chaude » la plus petite possible mais permettant d'atteindre la température maximale du cycle de BEAU DE ROCHAS.
- ◇ De même le moteur à cycle de CARNOT doit avoir une température « froide » la plus grande possible permettant d'atteindre la température minimale du cycle de BEAU DE ROCHAS.
- ◇ Finalement, la température chaude du moteur à cycle de CARNOT est la température maximale atteinte lors du cycle et la température froide est la température minimale.

Une machine thermique est comparée à la machine idéale au cycle de CARNOT fonctionnant entre les mêmes valeurs extrêmes de température.

- ◇ Dans la suite nous allons faire une comparaison du cas où le taux de compression vaut  $a = 6$ .

### ★ qui est $T_f$ ?

- ◇ C'est la température minimale, c'est  $T_1$ , la température à laquelle est admis le mélange air-carburant.
- ◇ Nous allons prendre une valeur typique :  $T_1 = 300$  K.

### ★ qui est $T_c$ ?

- ◇  $T_c$  est la température la plus élevée, c'est normal de penser qu'il s'agit de penser qu'il s'agit de  $T_3$ , température atteinte après l'explosion.

### 🕒 compression et $T_2$

- ◇ La compression ① → ② est adiabatique réversible et concerne un gaz parfait. Nous pouvons donc écrire la loi de LAPLACE :

$$T_2 = T_1 a^{\gamma-1} = 614 \text{ K}$$

- ◇ La température a augmenté de près de 300 K rien que grâce à la compression !

### 🕒 explosion et $T_3$

- ◇ Là, évidemment, la température va dépendre de l'explosion et notamment de la réaction chimique.
- ◇ Nous allons supposer que le mélange { air – carburant } libère, lors de la combustion, l'énergie massique  $q = 2,0 \cdot 10^3 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .
- ◇ Sur la transformation isochore ② → ③ donne donc, en massique :

$$\Delta u = q \stackrel{GP}{=} c_V (T_3 - T_2) \quad \rightsquigarrow \quad T_3 = T_2 + \frac{q}{c_V} \quad \text{avec} \quad c_V = \frac{C_{V,m}}{M_{\text{air}}} = \frac{R}{M_{\text{air}} (\gamma - 1)}$$

- ◇ Numériquement :  $T_3 = 3,4 \cdot 10^3 \text{ K}$  !
- ◇ Cette température est considérable mais il n'y a aucun risque que cela fasse fondre le moteur car :  
 → dès que le piston descend ne serait-ce que très peu, la température chute

- pour faire fondre quelque chose il faut apporter de l'énergie et l'énergie libérée dans **une** explosion est extrêmement faible par rapport à celle que nécessiterait la fusion du cylindre (exactement comme lors de la cuisson d'un steack : la projection de goutelettes à plus de 150 °C ne provoque aucune brûlure grave tellement l'énergie transportée est faible)

## II.4 – Retour sur le modèle

### II.4.i – il donne, malgré tout, la fonctionnalité

- ✧ Malgré les hypothèses faites, l'évolution du rendement en fonction du taux de compression est juste : plus le taux de compression est grand, meilleur est le rendement.
- ✧ Ceci dit, il ne sert à rien de trop augmenter le taux de compression car sinon la température  $T_2$  après compression pourrait être si élevée qu'elle initierait trop tôt la combustion du mélange air – carburant : c'est le phénomène d'auto allumage mis à profit dans les moteurs DIESEL.

### II.4.ii – irréversibilité et frottement mécanique

- ✧ Les isentropiques n'en sont pas tout à fait.
- ✧ Cependant si les isentropiques n'en sont pas, c'est que l'irréversibilité vient du système lui-même, *ie.* du mélange { air – carburant } et **pas** des frottements mécaniques.
- ✧ En fait il ne faut pas oublier que les gaz ne sont pas tout à fait parfaits mais sont un peu « visqueux ».
- ✧ Les frottements mécaniques vont provoquer une dissipation d'énergie mécanique entre l'énergie reçue par les pistons lors de la détente des gaz et l'énergie effectivement disponible sur l'essieu.

### II.4.iii – un moteur qui chauffe

- ✧ Les transformations sont dites adiabatiques et le refroidissement que nous avons considéré concernait un transfert thermique entre les gaz présents dans la chambre et les gaz déjà échappé lors d'une combustion précédente.
- ✧ Pourquoi les moteurs chauffe-t-il tant alors ?
- ✧ En fait, il est vrai que les adiabatiques ne sont pas vraiment des adiabatiques : un peu d'énergie est perdue par transfert thermique avec le cylindre et les pistons.
- ✧ Sur **un** cycle l'énergie perdue est bien négligeable devant l'énergie récupérée par travail mais pour un moteur réel, avec près de 2000 cycles par minutes, au bout de 10 ou 20 minutes, l'énergie **totale** récupérée n'est plus du tout négligeable : la température du moteur a bien augmenté.



# Machines thermiques

## Au niveau du cours

### ★ Les définitions

◇ Sont à savoir :

- machine thermique / monotherme / ditherme / moteur / récepteur
- moteur ditherme, pompe à chaleur, réfrigérateur
- rendement, efficacité
- diagramme de Raveau

### ★ Les lois

◇ Connaître :

- inégalité de Clausius
- les rendement et efficacités maximaux accessibles pour les machines dithermes

### ★ la phénoménologie

◇ Connaître :

- savoir expliquer le fonctionnement d'une pompe à chaleur
- connaître les 4 temps du moteur à 4 temps

### ★ les exemples fondamentaux

◇ Savoir refaire la démonstration de la relation de fonctionnement pour une machine à écoulement.

## Au niveau des savoir-faire

### ★ petits gestes

◇ Il faut savoir lire et interpréter les diagrammes entropique et de MOLLIER.

### ★ exercices classiques

◇ Savoir refaire l'étude sur le moteur à quatre temps.

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Tout ce que nous pouvons dire sans rien savoir (ou presque)</b>	<b>1</b>
I-1	Une « machine thermique » . . . . .	1
I-1.i	premières définitions . . . . .	1
I-1.ii	premier choix . . . . .	1
I-1.iii	premier résultat . . . . .	2
	démonstration . . . . .	2
I-2	Une autre version du second principe . . . . .	2
I-2.i	inégalité de CLAUSIUS . . . . .	2
	démonstration . . . . .	2
I-2.ii	version historique . . . . .	3
	démonstration . . . . .	3
I-3	« Des » machines thermiques . . . . .	3
I-3.i	intérêt d'une machine . . . . .	3
	rôle d'une machine . . . . .	3
	restriction . . . . .	3
I-3.ii	moteurs dithermes . . . . .	4
	présentation . . . . .	4
	rendement . . . . .	4
	rendement maximal . . . . .	5
I-3.iii	pompes à chaleur . . . . .	5
	présentation . . . . .	5
	efficacité . . . . .	6
	efficacité maximale . . . . .	6
	fonctionnement qualitatif . . . . .	7
I-3.iv	réfrigérateur . . . . .	7
	présentation . . . . .	7
	efficacité . . . . .	8
	efficacité maximale . . . . .	8
I-3.v	diagramme de RAVEAU . . . . .	9
	présentation . . . . .	9
	distinguer l'impossible du possible . . . . .	9
	distinguer les moteurs des récepteurs . . . . .	9
	représentation et analyse . . . . .	9
I-4	La machine idéale . . . . .	10
I-4.i	tout doit être réversible . . . . .	10
I-4.ii	représentation du cycle de CARNOT . . . . .	11
	dans le diagramme de WATT . . . . .	11
	dans le diagramme entropique . . . . .	11
I-4.iii	vérification du rendement pour un gaz parfait . . . . .	12
	préparation . . . . .	12
	transformation ① → ② . . . . .	12
	transformation ② → ③ . . . . .	12
	transformation ③ → ④ . . . . .	13
	transformation ④ → ① . . . . .	13
	rassemblement . . . . .	13
	morale . . . . .	14
I-4.iv	Des diagrammes pour les machines réelles . . . . .	14
	diagramme entropique de l'eau . . . . .	14

	diagramme de MOLLIER . . . . .	15
	utilité . . . . .	15
<b>II</b>	<b>Un moteur bien réel : le moteur à essence</b>	<b>16</b>
II.1	Cycle BEAU DE ROCHAS . . . . .	16
II.1.i	les quatre temps . . . . .	16
II.1.ii	représentation du cycle réel . . . . .	16
II.2	Un modèle simplificateur . . . . .	17
II.2.i	sur le gaz . . . . .	17
II.2.ii	et sur les transformations . . . . .	17
II.2.iii	vision dans le diagramme de WATT . . . . .	18
II.3	Un piètre rendement . . . . .	18
II.3.i	en fonction des températures . . . . .	18
II.3.ii	en fonction du taux de compression . . . . .	19
II.3.iii	comparaison avec le moteur de CARNOT . . . . .	20
	comment comparer ? . . . . .	20
	qui est $T_f$ ? . . . . .	20
	qui est $T_c$ ? . . . . .	20
II.4	Retour sur le modèle . . . . .	21
II.4.i	il donne, malgré tout, la fonctionnalité . . . . .	21
II.4.ii	irréversibilité et frottement mécanique . . . . .	21
II.4.iii	un moteur qui chauffe . . . . .	21

---