
Notes de cours
Introduction à la thermodynamique et aux
transferts thermiques

David Fabre

Table des matières

1	Introduction à la thermodynamique	1
2	Pression et température	6
3	Energie interne et Enthalpie	10
4	Modèles microscopiques	14
5	Changements de phase et réactions chimiques	20
6	Transferts thermiques	23
7	Détentes et compressions	29
8	Machines thermodynamiques	33
9	L'entropie	36
A	Lexique de la thermodynamique	45
B	Unités et ordres de grandeur	51
C	Constantes fondamentales	53
D	Extrait des programmes de 1ère S et TS	54
E	Bibliographie	55

Chapitre 1

Introduction à la thermodynamique

Objectifs du chapitre :

Situer les enjeux et l'histoire de la science thermodynamique.

Introduire les principes de la thermodynamique (de manière qualitative) et la notion d'équation-bilan d'une grandeur conservative.

Faire la synthèse des notions d'énergétique vues dans les enseignements précédents de physique, mécanique et électricité.

A Définitions et histoire de la thermodynamique

La thermodynamique, est une science qui s'est constituée au 18ème siècle en englobant la mécanique et la théorie de la chaleur. Plus tard elle s'est étendue pour intégrer toute la physique.

Plus qu'une science monolithique, c'est plutôt une approche générale applicable à tout système, qui privilégie l'utilisation d'équations-bilan pour des évolutions entre états d'équilibre successifs, plutôt que des équations d'évolution (démarche plus habituelle en mécanique).

A.1 Thermodynamique phénoménologique

Contexte : première moitié du 19e siècle, inventions des machines à vapeur.

A cette époque la nature de la matière est inconnue (l'hypothèse atomique est controversée). La théorie des transferts de chaleur est formalisée de manière mathématique (Joseph Fourier) mais la nature même de la chaleur reste mystérieuse (hypothèse du "fluide calorique").

La thermodynamique phénoménologique est construite comme une théorie englobant la mécanique et les transferts de chaleur. C'est une approche pragmatique bâtie sur des concepts mesurables à l'échelle macroscopique, et ne nécessite pas d'hypothèse sur la réalité microscopique. La théorie postule l'existence de plusieurs *fonctions d'état*, les principales étant l'énergie interne et l'entropie, dont la nature n'est pas explicitée et dont seules les variations sont observables.

Cette première théorie thermodynamique est alors *la science des machines thermiques*. Plus tard elle englobera l'électricité, la chimie, puis l'ensemble de la physique. (figures principales : Sadi Carnot, James Joule, Lord Kelvin, Rudolf Clausius).

A.2 Thermodynamique statistique

Cette seconde approche complémentaire à la précédente est élaborée au cours de la seconde moitié du 19e siècle (Boltzmann). Elle vise à appuyer la théorie thermodynamique sur des

concepts microscopiques. La théorie prend alors un caractère statistique : la température, l'entropie sont réinterprétés comme des moyennes statistiques sur un grand nombre de particules. La pertinence de cette approche tient au nombre formidable de particules élémentaires qui rend impossible une résolution exacte des équations microscopiques (1 mole, quantité "macroscopique" de matière, contient $\mathcal{N} = 6.02 \cdot 10^{23}$ molécules!).

La thermodynamique devient donc la *science des grands systèmes en équilibre*. Plus tard cette approche microscopique devra être étendue pour inclure des concepts issus de la mécanique quantique.

B Les principes de la thermodynamique

Historiquement on retient deux principes centraux, auxquels on adjoint dans certains ouvrages le "principe zéro" (permettant de définir la température, cf. chapitre 2) et le "troisième principe" seulement utile aux basses températures (hors programme).

B.1 Premier principe

Le premier principe stipule que l'énergie totale (notée \mathcal{E}), définie comme la somme de toutes les énergies macroscopiques (mécanique, électrique, etc...) et de l'énergie interne (notée U), dont l'existence est supposée, est une quantité *conservative*.

Dans le cadre de la physique classique (<Einstein 1905), il existe 4 grandes lois de conservation : masse, charge électrique, quantité de mouvement, et énergie. Cette dernière est la plus difficile à appréhender (Image des "cubes" de Feynman).

L'énergie s'échange sous deux formes principales : travail et chaleur, ce qui pose un cadre théorique commun pour décrire le fonctionnement de machines thermiques, et définir de manière cohérente leur rendement. On admet pour l'instant la définition intuitive suivante : travail = "ce qui permet de faire bouger", chaleur = "ce qui permet de chauffer".

Remarque : le premier principe ne fait pas de distinction entre l'état initial et l'état final (cad entre passé et futur) et abolit ainsi la variable "temps".

B.2 Second principe

En pratique les évolutions "réelles" ne sont en général pas *réversibles* (ce mot est ici pris dans un sens intuitif signifiant que l'on ne peut pas "renverser" l'évolution en "faisant tourner le film à l'envers" ; une signification plus rigoureuse du concept de réversibilité sera donné plus tard).

D'autre part les conversions entre travail et chaleur ne sont pas symétriques : les conversions (travail \rightarrow chaleur) sont courantes et spontanées tandis que les conversions (chaleur \rightarrow travail) nécessitent des machines thermiques dont le rendement est limité.

Il faut donc adjoindre un second principe qui "réintroduit la flèche du temps" (cad distingue passé et avenir) et introduit une hiérarchie entre travail et chaleur.

L'expression de ce principe a d'abord été qualitative. Retenons trois énoncés historiques :

Énoncé historique de Clausius : "La chaleur ne peut passer spontanément d'un corps froid à un corps chaud".

Énoncé historique de Thomson (ou de Kelvin) : "Un système qui, au cours d'un cycle, échange de la chaleur avec un milieu extérieur de température uniforme, ne peut fournir du travail".

Énoncé historique de Carnot : Celui-ci, plus couramment appelé "théorème de Carnot", précise le rendement maximum des machines thermiques (voir chapitre "cycles thermodynamiques").

On montrera que tous ces énoncés sont équivalents entre eux, et se déduisent de l'énoncé mathématique "moderne" du second principe, qui fait appel à une fonction d'état appelée entropie.

C Rappels : notions vues dans les années précédentes

(cf. annexe "Rappel des programmes") .

C.1 Rappels de mécanique des solides

Le cas général d'un solide indéformable a été vu au semestre précédent. On se contente ici de deux cas particuliers importants : le point matériel et le solide en rotation autour d'un axe fixe (SRAX).

Energie cinétique, travail et puissance

Cas d'un point matériel (ou d'un solide en translation pure) soumis à une force \vec{F} :

$$E_c = 1/2 m |\vec{V}|^2; \quad W = \int \vec{F} \cdot d\vec{x}; \quad \mathcal{P}_{mca} = \vec{F} \cdot \vec{V}$$

Cas d'un solide en rotation autour d'un axe fixe (SRAX) soumis à un couple C :

$$E_c = 1/2 I \dot{\theta}^2; \quad W = \int C d\theta; \quad \mathcal{P}_{mca} = \dot{W}_{mca} = C \dot{\theta}$$

Energie Potentielle associée à une force conservative

Energie potentielle de gravitation, entre deux corps de masses M et m séparés d'une distance r :

$$E_p = -mM\mathcal{G}/r + Cte, \text{ la } Cte \text{ est habituellement prise nulle.}$$

Cas particulier : énergie potentielle de pesanteur d'un objet de masse m dans le champ de gravitation terrestre.

$$E_p = mgz + Cte', \text{ avec } g = M\mathcal{G}/R^2, \text{ et la } Cte' \text{ est habituellement prise nulle.}$$

Autres exemples : ressort linéaire $E_p = kx^2/2$; ressort spiral $E_p = k_r \theta^2/2$

C.2 Travail et énergie électrique

Travail reçu par une charge q circulant d'un point A à un point B , dans un champ électrique \vec{E} lentement variable :

$$\delta W_{elec} = \int_A^B q \vec{E} \cdot d\vec{x} = q(\mathcal{V}_A - \mathcal{V}_B)$$

(le champ électrique \vec{E} dérive d'un potentiel : $\vec{E} = -\vec{\nabla}\mathcal{V}$).

Considérons le cas d'un dipôle AB de tension (différence de potentiel) aux bornes $U = (\mathcal{V}_A - \mathcal{V}_B)$, et traversé par une intensité I , branché à un circuit \mathcal{S} . Utilisons la *convention générateur*, plus pratique pour évaluer le travail reçu par le système \mathcal{S} de la part du dipôle.

La charge élémentaire traversant le circuit \mathcal{S} pendant une durée dt vaut $\delta q = I dt$. Le travail élémentaire et la puissance électrique reçus par le circuit de la part du dipôle valent donc :

$$\delta W_{elec} = U I dt; \quad \mathcal{P}_{elec} = \delta W_{elec}/dt = UI.$$

Considérons 4 cas :

Générateur idéal de tension continue de f.e.m. E : Dans ce cas $U = E$ et $\mathcal{P}_{elec} = EI$.

Le travail électrique net est positif (travail reçu par le circuit).

Résistance R : $U = -RI$ (en convention générateur) donc $\mathcal{P}_{elec} = -RI^2 = -U^2/R$.

On constate que $\mathcal{P}_{elec} < 0$: le travail électrique net est négatif, celui-ci est fourni par le circuit et reçu par le dipôle. Ce travail reçu est en général converti en énergie interne ou évacué sous forme de chaleur (effet Joule).

Condensateur C : $I = -CdU/dt$ (convention générateur). Le travail électrique est donc *conservatif*; en effet $\mathcal{P}_{elec} = -dE_{es}/dt$; où $E_{es} = CU^2/2$ est l'énergie électrostatique.

Inductance L : $U = -LdI/dt$. Le travail électrique est là aussi *conservatif*; en effet $\mathcal{P}_{elec} = -dE_{ms}/dt$; où $E_{ms} = LI^2/2$ est l'énergie magnétostatique.

C.3 Énergie interne

Les programmes de 1ère S et TS abordent les différentes formes de l'énergie interne. On a dû vous dire que l'énergie interne U inclut notamment les contributions suivantes :

- "*Énergie thermique*" ou "*Énergie sensible*", directement liée aux variations de température.
- "*Énergie latente*", qui est une énergie "stockée" lors des transitions de phases (Solide \rightarrow Liquide \rightarrow Gaz) et "restituée" dans les transitions de phase inverses.
- "*Énergie chimique*" (ou pouvoir calorifique) qui est l'énergie emmagasinée dans les liaisons entre atomes à l'intérieur des molécules, et "libérée" lors de réactions chimiques de type combustion.
- "*Énergie nucléaire*" forme d'énergie libérée au cours de réactions nucléaires.

On a également dû vous faire utiliser le modèle suivant d'énergie interne d'un système simple :

$$U = C\theta + U_0 \quad (1.1)$$

Le premier terme $C\theta$ représente l'*énergie thermique* ou *énergie sensible* (associée aux variations de température) : C est la capacité thermique et θ la température (dans une échelle précisée), le second terme U_0 rassemble les autres formes d'énergie.

Remarque : C a pour dimension physique (Energie/température). Si le système considéré est constitué d'un matériau homogène de masse m , on pourra écrire $C = mc$ où c est la capacité thermique massique (dimension physique Energie/température/masse).

Commentaires :

1. Le modèle (1.1) peut être utilisé pour les systèmes simples en phase condensée (liquide ou solide) en l'absence de changement de phase, mais GARDONS NOUS DE L'UTILISER SANS PRECAUTION pour les gaz !
2. L'énergie latente et le pouvoir calorifique sont des concepts peu précis (il faut préciser les modalités de la transformation, la température, etc...). On introduira ultérieurement les notions plus précises d'*enthalpie de changement de phase* et d'*enthalpie de réaction*.
3. Rappelons aussi que seules les VARIATIONS de l'énergie interne sont observables, donc les différents constituants de l'énergie interne ne sont pas dissociables les uns des autres !

D Comment établir un bilan d'énergie ?

(i) Précisez le SYSTÈME choisi pour l'étude.

(ii) Précisez l'ÉVOLUTION étudiée : Evolution entre deux états d'équilibre précisés (type a) ; Evolution élémentaire (type b) ; Evolution dynamique (type c). FAIRE UN SCHEMA.

- (iii) Lister les types d'énergie pertinents dans l'évolution considérée (celles qui varient...)
- (iv) Lister les échanges d'énergie entre le système et l'extérieur, et prenez garde à leur signe (>0 : reçu ; <0 : fourni).
- (v) Ecrire le bilan sous la forme adaptée : $(\Delta\mathcal{E} = ..)$, (type *a*) ; $(d\mathcal{E} = ..)$ (type *b*) ; $(d\mathcal{E}/dt = ..)$ (type *c*).

Remarques :

- Au point (*i*) on précisera bien si le système est OUVERT ou FERME. Si le système est OUVERT, au point (*iv*) il faut prendre en compte les échanges d'énergie par convection. Ce point est hors programme : on se débrouillera donc toujours pour considérer un système fermé.
- Selon la définition du système, les forces conservatives seront prises en compte soit en tant qu'énergie potentielle, soit en tant que travail, pas les deux !

Chapitre 2

Pression et température

Objectifs du chapitre :

- Introduire les variables d'état de la thermodynamique, en adoptant un point de vue phénoménologique (sans référence aux mécanismes microscopiques) ;
- Mettre en évidence le lien intime existant entre pression et travail, et entre température et échanges de chaleur ;
- Manipuler les équations d'état et les coefficients thermoélastiques.

Définitions :¹ Systèmes, évolutions, variables d'état, grandeurs intensives et extensives.

A Pression et travail de pression

La pression est la grandeur intensive associée aux échanges mécaniques .

C'est une force normale par unité de surface, qui s'exerce sur les frontières d'un système, mais aussi au sein d'un système.

Définitions : Equilibre mécanique, évolutions quasi-statiques (ou réversibles mécaniquement), isochores, isobares, monobares.

Travail des forces de surface reçues par un système fluide Cas général : travail reçu par un fluide de la part de sa surface extérieure déformable (on note $\delta\vec{x}$ le déplacement élémentaire, défini en chaque point de la surface)² :

$$\delta W = \iint (-P\vec{n} + \vec{\tau}_v) \cdot (\delta\vec{x}) dS$$

Attention, bien préciser la convention sur le vecteur normal ! (ici \vec{n} = normale sortante).

Travail de frontière déformable Supposons la pression uniforme sur la surface extérieure, notée P_s ; alors le travail élémentaire vaut $\delta W = -P_s dV$.

Cas particuliers :

(i) évolutions quasi-statiques (P est uniforme et est une variable d'état) :

$$\delta W = -P dV$$

(ii) évolutions monobares ($P_s = P_{ext}$) :

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

1. Pour toutes les définitions des quatre premiers chapitres, se reporter à l'annexe A

2. Ici $\vec{\tau}_v$ est la contrainte visqueuse (cf. cours de Mécanique des fluides).

"Travail aérodynamique" Dans ce cours on appelle Travail Aérodynamique W_{aero} le travail des forces de pression (et de viscosité) sur une *surface intérieure* au fluide, mobile mais non dilatable.

Exemple (i) : traînée aérodynamique d'un véhicule de vitesse \vec{V} : travail reçu (par le fluide) $\delta W_{aero} = \frac{1}{2}\rho S C_x |\vec{V}|^2 dx$; puissance $\mathcal{P}_{aero} = \frac{1}{2}\rho S C_x |\vec{V}|^3$ (S est la surface frontale du véhicule et C_x son coefficient de traînée).

Exemple (ii) : arbre en rotation (hélice, compresseur, turbine...) exerçant un couple C sur le fluide. Travail élémentaire reçu par le fluide : $\delta W_{aero} = C d\theta$; puissance $\mathcal{P}_{aero} = C\dot{\theta}$.

Remarque : Dans de nombreux ouvrages ce travail est appelé *travail utile* (W_u). Cette dénomination a un sens lorsqu'on s'intéresse à des machines fonctionnant en système ouvert et comportant des éléments mécaniques (turbines ou des compresseurs), car alors seul le travail échangé avec ces éléments mécaniques est utile, contrairement au travail de frontière déformable qui est inutile car échangé avec le milieu extérieur et donc non exploitable. Mais cette dénomination porte à confusion et n'est donc pas reprise dans ce cours.

B La température

La température est *la grandeur intensive associée aux échanges thermiques*.

En donner une définition rigoureuse sans faire référence à la réalité microscopique est un peu délicat ; considérons donc les définitions de cette section comme provisoires.

Principe zéro de la thermodynamique :

Définitions : équilibre thermique, échanges thermiques, chaleur.

Principe zéro : "*Deux systèmes A,B en équilibre thermique avec un troisième système C sont en équilibre entre eux.*"

Cette propriété permet de définir la *température*, fonction de l'état du système telle que si $\theta(A) = \theta(C)$ et $\theta(B) = \theta(C)$ alors $\theta(A) = \theta(B)$.

Autre énoncé équivalent : "*Dans un système à l'équilibre thermique, la température est uniforme.*"

Thermométrie :

Définition : thermomètre.

"Un thermomètre est un dispositif ayant une propriété mesurable (appelée sa grandeur thermométrique GT), dépendant uniquement de sa température, et supposé suffisamment petit pour s'équilibrer avec un système à mesurer sans interférer avec lui"

Inconvénient de cette définition : l'échelle de température dépend du thermomètre...

Echelles de température :

Historiquement on a construit des échelles de température en fonction de la dilatation de certains liquides (Echelle Centigrade, Echelle Fahrenheit). Problèmes : ces échelles sont relatives à un thermomètre donné, autorisent des valeurs négatives, et permettent uniquement d'ordonner des températures, pas de les comparer dans l'absolu.

Pour construire une échelle absolue, on a d'abord remarqué que pour tous les gaz, dans la limite des faibles densités, la quantité $PV/m = P/\rho$ varie de la même façon en fonction de l'état thermique.

Ceci permet de définir une *température absolue*, notée T , définie par $P/\rho = rT$, où r est la constante du gaz considéré.

Le choix de r est fait tel que la température de l'eau à *son point triple* vaut $T = 273,16K$. Ceci définit l'unité (Kelvin) et la valeur numérique de la constante r du gaz considéré.

Remarque : l'échelle Celsius est définie par $\theta(^{\circ}C) = T(K) - 273.15$. Celle-ci coïncide de manière assez précise avec l'ancienne échelle centigrade ; en particulier sous une pression normale l'eau fond à $\theta = 0^{\circ}C$ et s'évapore à $100^{\circ}C$.

Définitions : Evolution adiabatique, isotherme, monotherme, thermiquement réversible.

C Equation d'état

Rappels : changements de phases, diagramme (P, T) .

=> Pour un corps pur monophasé, on peut fixer indépendamment P et T (système *divariant*).

L'équation d'état (ou équation d'état thermomécanique) est la relation donnant le volume V d'une quantité donnée de matière, mesurée par sa masse m ou son nombre de moles n^3 , en fonction de P et T . C'est à dire sous forme implicite :

$$F(P, T, V) = 0$$

[De manière alternative, on pourra aussi l'exprimer sous la forme $F(P, T, \rho) = 0$ ou $\rho = m/V$ est la masse volumique. Cette seconde forme a l'avantage de ne faire intervenir que des quantités intensives.]

Coefficients thermoélastiques Ces coefficients, déduits de l'équation d'état, permettent de relier les variations des trois grandeurs P, T, V [ou les 3 grandeurs P, T, ρ] :

$$\begin{aligned} \text{Coefficient de dilatation isobare } \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P & \left[= -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \right] \\ \text{Coefficient de compressibilité isotherme } \chi_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T & \left[= \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \right] \\ \text{Coefficient de variation de pression isochore } \beta &= \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V & \left[= \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \right] \end{aligned}$$

Remarques :

- (i) Ces trois coefficients ne sont pas indépendants mais liés par la relation $\alpha = P\beta\chi_T$
- (ii) χ_T est positif pour tous les corps purs, α est en général positif (sauf pour l'eau...)

Exemples d'équations d'état

Gaz parfait. On rencontrera l'équation d'état sous trois formes différentes :

$$PV = nRT; \quad PV = mrT; \quad P = \rho rT.$$

Les coefficients thermoélastiques de ce modèle sont : $\alpha = 1/T$; $\chi_T = 1/P$; $\beta = 1/T$.

Phase condensée incompressible Les phases condensées (solides et liquides) sont très peu compressibles ($\chi_T \approx 10^{-10} Pa$) est faiblement dilatables ($\alpha \approx 10^{-4} K^{-1}$), on peut donc souvent utiliser un modèle du type

$$V = V(T) \quad [\text{ou } \rho = \rho(T)]$$

3. Définition (i) (phénoménologique) : une mole d'un corps pur est la quantité de matière qui peut être mise en équivalence stoechiométrique avec 12g de carbone. Définition (ii) (microscopique) : une mole représente une quantité \mathcal{N}_A de constituants élémentaires de la matière.

Les coefficients thermoélastiques associés à ce modèle sont : $\alpha \neq 0$; $\chi_T = 0$; $\beta = \infty$

On se contentera souvent d'une approximation linéaire, sous la forme $V(\theta) = V_0(1 + a\theta)$ [ou $\rho(\theta) = \rho_0(1 - a\theta)$] où $\theta = T - T_0$ est la température relative dans une échelle précisée (attention non valide pour l'eau autour de 4°C ...).

Phase condensée incompressible, indilatable Si l'on peut négliger la dilatabilité, on aboutit à une équation d'état très dégénérée : $V = V_0$ [ou $\rho = \rho_0$]

Les coefficients thermoélastiques sont : $\alpha = 0$; $\chi_T = 0$; β indéterminé.

Chapitre 3

Energie interne et Enthalpie

Objectifs de ce chapitre :

- Formaliser le bilan d'énergie interne pour un système simple, et savoir l'appliquer aux évolutions isochores.
- Introduire la fonction enthalpie et savoir l'utiliser dans l'étude d'évolutions monobares.
- Manipuler les coefficients calorimétriques et leurs relations ;
- Introduire les lois d'état énergétiques et la problématique du choix des variables.

Remarques :

- Dans ce chapitre et les suivants on néglige les effets du mouvement et de la gravitation (l'énergie mécanique ne varie pas, le bilan d'énergie se ramène donc à un bilan d'énergie interne).
- Dans les applications de ce chapitre on se restreint aux cas où la pression et le volume ne varient pas simultanément ; le cas général sera vu au chapitre "Détentes et compressions".

Définitions :

On appelle *Loi d'état énergétique* (parfois appelée également équation d'état thermoénergétique) la relation entre U (ou H) et deux variables d'état (plusieurs choix possibles).

Les coefficients issus des dérivées partielles d'une relation énergétique s'appellent les *coefficients calorimétriques*.

A L'Energie interne U

Def. Energie interne U (extensive), $u = U/m$ (intensive, massique) ; $u^{(mol)} = U/n$ (intensive, molaire). Du point de vue phénoménologique, cette fonction est postulée.

A.1 Bilan d'énergie interne pour une évolution isochore

Def. capacité thermique à volume constant $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$.

Pour une évolution élémentaire *isochore* et *thermiquement réversible*, on a donc

$$dU = C_v dT$$

En intégrant cette équation on a :

$$\Delta U = \int C_v dT$$

La fonction U étant une fonction d'état, cette relation est en fait valable POUR TOUTE EVOLUTION ISOCHORE (pas forcément réversible).

Le bilan d'énergie interne pour une évolution isochore s'écrit alors

$$\Delta U = Q \quad (+W_u + W_{elec})$$

A.2 Généralisation : loi d'état $U(T, V)$ [ou $u(T, \rho)$]

Pour des évolutions plus générales, il paraît naturel de rechercher une loi d'état énergétique sous la forme $U(T, V)$ [ou sous forme intensive $u(T, \rho)$].

Différentielle : $dU = C_v dT + (\ell - P)dV$ [ou $du = c_v dT + (\ell - P)d(1/\rho)$]

Ici ℓ s'appelle le coefficient calorimétrique de dilatation isotherme (variation d'énergie interne liée à la variation de volume dans une transformation réversible, autre que le travail de pression) :

$$\ell = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$$

Expérimentalement on peut constater que ce coefficient ℓ est relié aux coefficients thermoélastiques, par la relation suivante appelée *1ère formule de Clapeyron*¹, donc la démonstration est reportée au dernier chapitre.

$$\ell = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = P T \beta$$

Pour un gaz parfait on a $\ell = P$, la relation $dU = C_v dT$ est donc vraie dans le cas général. Si de plus $C_v = cte$ (on parle de *gaz parfait thermiquement parfait*), on peut en déduire :

$$U(T, V) = U_0 + C_v(T - T_0)$$

Pour une phase condensée incompressible $\ell = \infty$. Le choix de variables $U(T, V)$ n'est donc pas adapté...

B L'Enthalpie H

Def : on appelle *Enthalpie* la fonction d'état $H = U + PV$ (qui est définie pour tout état d'équilibre). On définit également $h = u + P/\rho$ l'enthalpie massique (intensive).

B.1 Bilan d'enthalpie pour des transformations iso- et monobares

Pour des transformations *isobares* $\delta W = -PdV = -d(PV)$; le travail des forces de pression est *conservatif*. Le bilan d'énergie permet donc d'écrire : $d(U + PV) = dH = \delta Q [+ \delta W_u + \delta W_{elec}]$.

Def. capacité thermique à volume constant $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$.

Pour une évolution élémentaire *isobare* et *thermiquement réversible*, on a donc

$$dH = C_p dT$$

En intégrant cette équation on a :

1. Ne pas confondre les "formules de Clapeyron" avec la "relation de Clapeyron" (relation relative aux changements de phase, hors programme)

$$\Delta H = \int C_p dT$$

La fonction H étant une fonction d'état, cette relation est en fait valable POUR TOUTE EVOLUTION MONOBARE.

Le bilan d'enthalpie pour une évolution monobare s'écrit alors :

$$\Delta H = Q \quad (+W_u + W_{elec})$$

B.2 Généralisation : loi d'état $H(T, P)$

Quand les variables d'état sont (P, T) il paraît "naturel" de chercher la loi d'état sous la forme $H(T, P)$.

Différentielle : $dH = C_p dT + (K + V)dP$ [ou $dh = c_p dT + (k + 1/\rho)dP$]

K (paramètre extensif) s'appelle le coefficient calorimétrique de compression isotherme (variation d'enthalpie liée à la variation de pression, autre que la variation du terme PV). [On note $k = K/m$ le paramètre intensif massique correspondant.]

$$K = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - V; \quad [k = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - 1/\rho]$$

Comme pour le cas du coefficient ℓ , on peut observer que le coefficient K [ou k] est relié aux coefficients thermoélastiques. C'est la seconde relation de Clapeyron (démonstration au dernier chapitre) :

$$K = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -V T \alpha \quad \left[k = -T \left(\frac{\partial 1/\rho}{\partial T} \right)_P = -T/\rho \alpha \right]$$

Pour un gaz parfait on a $K = -V$, la relation $dH = C_p dT$ est donc vraie dans le cas général. Si de plus C_p est constante (gaz parfait thermiquement parfait), on peut en déduire :

$$H(T, P) = H_0 + C_p(T - T_0)$$

Pour une phase condensée incompressible faiblement dilatable $K \approx 0$ et $V \approx V_0$. Si de plus C_p est constante on peut en déduire :

$$H(T, P) = H_0 + C_p(T - T_0) + V_0(P - P_0)$$

C Relations entre C_p et C_v

On appelle *indice adiabatique* le rapport des chaleurs spécifiques, noté $\gamma = C_p/C_v$.

Dans le cas général, C_p et C_v sont reliés par la relation de Mayer :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P V T \alpha \beta = \frac{T V \alpha^2}{\chi_T}$$

Démo dans le dernier chapitre; pour en savoir plus sur les relations mathématiques entre coefficients thermoélastiques et calorimétriques voir aussi :

<http://gte.univ-littoral.fr/workspaces/documents-m-perrot/cours-thermo-theorique/>

Pour un gaz parfait , $C_p - C_v = nR$, d'où on peut tirer les relations classiques : $C_p = \gamma nR/(\gamma - 1)$; $C_v = nR/(\gamma - 1)$. Ou bien, en termes de capacités thermiques massiques : $c_p = \gamma r/(\gamma - 1)$; $c_v = r/(\gamma - 1)$.

Pour les gaz les plus courants (air), $\gamma = 1.4$ (cf. chapitre suivant).

Pour les phases condensées on trouve expérimentalement que $C_p - C_v \ll C_p$, donc $\gamma \approx 1$.

On peut donc dans beaucoup de cas écrire $C_p \approx C_v \approx C$ et ne pas se soucier de savoir si l'évolution s'effectue à pression ou à volume constant.

Chapitre 4

Modèles microscopiques

Objectifs du chapitre : redéfinir les variables thermodynamiques (pression, température, énergie interne) et réinterpréter le premier principe à travers une approche statistique basée sur un modèle microscopique. Savoir modéliser les gaz (modèle du G.P. et du gaz de Van der Waals) et les mélanges de gaz. Aborder la nature microscopique des solides et des liquides.

A Bases de la théorie cinétique

Dans les chapitres précédents, suivant la démarche historique, on a tenté de définir les grandeurs de la thermodynamique en se basant sur des considérations empiriques, sans référence à la nature microscopique de la matière. Cette construction est imparfaite puisque certains des concepts les plus importants (chaleur et énergie interne) ne sont définis que "par défaut".

Dans ce chapitre on présente une seconde construction de la thermodynamique, de type statistique, c'est-à-dire basée sur un modèle microscopique de la matière, considérée comme constituée d'un grand nombre de "particules élémentaires".

Hypothèses du modèle :

Nous présentons ici un modèle cinétique microscopique basé sur les hypothèses suivantes : Soit un système \mathcal{S} constitué de N particules "élémentaires" (ici des atomes), de masse identique m_p , gouvernées par la mécanique Newtonienne du point. La particule numéro i a pour position \vec{r}_i et vitesse $\vec{v}_i = d\vec{r}_i/dt$. On note $\vec{f}_{j \rightarrow i}$ les forces inter-particules, et $\vec{f}_{ext \rightarrow i}$ la force extérieure exercée sur chaque particule. On va par la suite supposer que les forces interparticules sont conservatives, c.a.d que la puissance de la force de liaison entre les particules i et j dérive d'une énergie potentielle $E_{p,ij}$:

$$\vec{f}_{j \rightarrow i} \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_j) = -\frac{d}{dt} E_{p,ij}$$

"Démonstration microscopique" du premier principe :

Ecrivons le PFD pour la particule i :

$$m_p d\vec{v}_i/dt = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{j \rightarrow i} + \vec{f}_{ext \rightarrow i} \quad (4.1)$$

En prenant le produit scalaire avec \vec{v}_i et en sommant sur toutes les particules, et en tenant compte du fait que les efforts inter-particules sont conservatifs, on obtient le théorème de l'énergie mécanique microscopique (TEM- μ) pour le système \mathcal{S} .

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i \frac{m_p |\vec{v}_i|^2}{2} + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} E_{p,ij} \right) = \sum_i \vec{f}_{ext \rightarrow i} \cdot \vec{v}_i \quad (4.2)$$

Dans ce calcul, on a tenu compte de $\vec{f}_{j \rightarrow i} = -\vec{f}_{i \rightarrow j}$ pour réécrire le terme correspondant aux puissances microscopiques en ne comptant qu'une fois chaque couple de particules (en intervertissant les indices muets i et j dans la seconde somme) :

$$\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \vec{f}_{j \rightarrow i} \cdot \vec{v}_i = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \vec{f}_{j \rightarrow i} \cdot \vec{v}_i - \sum_{\substack{i,j \\ i > j}} \vec{f}_{i \rightarrow j} \cdot \vec{v}_i = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \vec{f}_{j \rightarrow i} \cdot (\vec{v}_i - \vec{v}_j)$$

On va maintenant appliquer un traitement *statistique* à ce bilan d'énergie microscopique. Pour cela on décompose la vitesse et la force extérieure en une partie moyenne et une partie fluctuante :

$$\begin{aligned} \vec{v}_i &= \vec{V} + \vec{v}_i' & \text{avec } \vec{V} &= \frac{1}{N} \sum_i \vec{v}_i \\ \vec{f}_{ext \rightarrow i} &= \frac{1}{N} \vec{F}_{ext \rightarrow S} + \vec{f}_{ext \rightarrow i}' & \text{avec } \vec{F}_{ext \rightarrow S} &= \sum_i \vec{f}_{ext \rightarrow i}' \end{aligned}$$

En injectant ces expressions dans le (TEM- μ) et en tenant compte du fait que les parties fluctuantes sont de moyenne nulle (c.a.d. $\sum_{i=1}^N \vec{v}_i' = \vec{0}$; $\sum_{i=1}^N \vec{f}_i' = \vec{0}$), on arrive à :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m_S |\vec{V}|^2}{2} \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{N m_p v_q^2}{2} + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} E_{p,ij} \right) = \vec{F}_{ext \rightarrow S} \cdot \vec{V} + \left(\sum_i \vec{f}_{ext \rightarrow i}' \cdot \vec{v}_i' \right) \quad (4.3)$$

où $m_S = N m_p$ est la masse totale du système, et v_q est par définition la *vitesse quadratique moyenne* définie par :

$$v_q^2 = \langle |\vec{v}|^2 \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_i |\vec{v}_i'|^2$$

En identifiant chacun des termes on reconnaît le premier principe sous la forme :

$$\frac{dE_c}{dt} + \frac{dU}{dt} = \dot{W} + \dot{Q}$$

On peut donc redéfinir les quantités intervenant dans ce bilan de la manière suivante :

L'*énergie cinétique macroscopique* E_c correspond à l'énergie cinétique calculée en fonction de la partie observable à l'échelle macroscopique du mouvement, c'est à dire la vitesse moyenne du système.

L'*énergie interne* U correspond à la somme de toutes les énergies microscopiques. Dans le modèle considéré, il y en a deux types : énergie cinétique microscopique (agitation thermique) et énergie potentielle microscopique (liaisons inter-atomes).

Le *travail macroscopique* W (plus exactement ici la puissance mécanique \dot{W}) correspond au travail calculé en fonction des quantités observables à l'échelle macroscopique (force totale et vitesse moyenne).

La *chaleur* Q (plus exactement ici la puissance thermique \dot{Q}) correspond à la partie non cohérente des travaux microscopiques reçus de l'extérieur.

On comprend donc que les termes U et Q dans ce bilan proviennent du fait que la partie non cohérente du mouvement n'est pas observable à l'échelle macroscopique et ne peut être que modélisée de manière statistique.

Théorème d'équipartition de l'énergie et température cinétique :

Théorème (admis) : "Dans un système constitué d'un grand nombre de constituants en interaction, chaque contribution quadratique élémentaire à l'énergie totale a, en moyenne statistique, une valeur identique qui vaut par convention $k_b T/2$ où $k_b = 1.38 \times 10^{-23} J/K$ est la constante de Boltzmann et T la température cinétique."

Application : pour un gaz monoatomique, il y a trois contributions quadratiques élémentaires à l'énergie cinétique microscopique (car $v_q^2 = \langle |\vec{v}|^2 \rangle = \langle v_x'^2 \rangle + \langle v_y'^2 \rangle + \langle v_z'^2 \rangle$), donc :

$$E_{c,micro} = \sum_i \frac{m_p |\vec{v}_i|^2}{2} = \frac{3Nk_b T}{2} = \frac{3nRT}{2} \quad \text{avec } R = \mathcal{N}k_B = 8.314 J/K/mol$$

Discussion Par rapport à l'approche phénoménologique suivie dans les chapitres précédents, l'avantage de cette seconde approche est de donner un sens physique précis à la notion d'énergie interne, qui s'interprète comme la somme des énergies microscopiques élémentaires. L'inconvénient est de reposer sur un "modèle" supposé représenter la réalité à petite échelle, mais qui reste une construction théorique dont la validité reste à justifier par l'expérience. Cette approche n'est donc pas forcément plus "vraie" ni plus simple que la précédente mais elle donne un éclairage différent aux grandes questions de la thermodynamique...

B Gaz parfaits

B.1 Hypothèses

En plus des hypothèses faites plus haut, on supposera :

- (i) la distance moyenne d entre deux particules est grande devant la dimension a des particules. (en pratique a température et pressions ordinaires $d \approx 10^{-9}m$ et $a \approx 10^{-10}m$).
- (ii) Les interactions entre particules se limitent a des collisions : on peut donc négliger les énergies d'interaction $E_{pi,j}$ dans l'énergie totale.

En outre a partir d'ici supposera de plus $\vec{V} = 0$ (pas de mouvement moyen).

B.2 Pression cinétique

Calculons la force moyenne (force ressentie à l'échelle macroscopique) \vec{F}_{moy} exercée par le gaz sur une paroi plane de surface S , en supposant que celle-ci est du uniquement aux rebonds des particules.

Par définition on a :

$$\vec{F}_{moy} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \vec{F}_{paroi \rightarrow S} dt$$

où la durée Δt est grande devant la durée d'une collision τ , et petite devant les autres échelles de temps.

Considérons une particule i subissant un impact entre t et $t + \tau$. A partir des équations de la dynamique, la variation de quantité de mouvement de celle-ci vaut :

$$m_p \Delta \vec{v}_i = \int_t^{t+\tau} \vec{f}_{paroi \rightarrow i} dt$$

En sommant sur toutes les particules subissant un impact durant l'intervalle de temps Δt et en projetant selon l'axe normal à la paroi (x) on trouve :

$$|\vec{F}_{moy}| = \frac{1}{\Delta t} \sum_{i \text{ impactant}} m_p \Delta v_{x,i} \equiv N_{imp} m_p < \Delta v_{x,i} >$$

Il faut donc maintenant estimer le nombre de particules N_{imp} subissant un impact durant Δt , et la moyenne statistique de la variation de vitesse normale $\Delta v_{x,i}$ de ces mêmes particules. Le calcul rigoureux, qui nécessite de préciser la répartition des vitesses des particules (distribution de Maxwell, hors programme) conduit à :

$$N_{imp} = \frac{1}{6} n_v S v_q \Delta t; \quad < \Delta v_{x,i} > = 2v_q$$

où $n_v = N/V$ est la densité volumique de particules. On peut retrouver ce résultat à partir d'un calcul simplifié, en supposant que les particules ont toutes une vitesse de norme v_q , et se répartissent uniformément dans les 6 directions de l'espace.

En reportant dans l'expression de la force moyenne, on arrive finalement à :

$$P = F_{moy}/S = n_v \frac{m_p v_q^2}{3} = n_v k_B T = nRT/V \quad \text{avec } R = \mathcal{N}k_B$$

B.3 Loi d'état énergétique des gaz parfaits

On a vu plus haut le principe d'équipartition de l'énergie sous la forme :

$$U = N_{ddl} \times \frac{k_b T}{2}$$

où N_{ddl} est le nombre de "degrés de libertés élémentaires" (plus exactement le nombre de contributions quadratiques élémentaires à l'énergie microscopique).

Cas des gaz monoatomiques Dans ce cas, $N_{ddl} = 3N$ (3 composantes d'énergie cinétique de translation par particule). On a donc : $U = \frac{3Nk_b T}{2} = \frac{3nRT}{2}$

On en déduit les capacités thermiques : $C_v = 3nR/2$ et $C_p = 5nR/2$ [en termes massiques : $c_v = 3r/2$ et $c_p = 5r/2$], ainsi que l'indice adiabatique $\gamma = 5/3$.

Cas des gaz diatomiques Aux températures ordinaires, on peut considérer que $N_{ddl} = 5N$ (3 composantes d'énergie cinétique de translation + 2 composantes de rotation par particule). On a donc : $U = \frac{5Nk_b T}{2} = \frac{5nRT}{2}$

On en déduit les capacités thermiques : $C_v = 5nR/2$ et $C_p = 7nR/2$ [en termes massiques : $c_v = 5r/2$ et $c_p = 7r/2$], ainsi que l'indice adiabatique $\gamma = 7/5$.

En réalité, aux basses températures $N_{ddl} \approx 3N$ (les rotations sont inactives), et aux températures élevées $N_{ddl} \approx 7N$ (les vibrations de la liaison interatomique rajoutent deux contributions élémentaires à l'énergie). les capacités thermiques c_p et c_v sont donc des fonctions croissantes de la température.

B.4 Mélanges de gaz parfait

Un mélange de gaz parfait est un gaz parfait si les espèces chimiques n'interagissent pas entre elles (l'énergie d'interaction $E_{p,ij}$ est nulle également si les particules i et j ne sont pas identiques). Le calcul de la pression cinétique fait plus haut se généralise au cas de plusieurs espèces. On peut donc utiliser l'équation d'état sous la forme suivante. Chaque espèce (k) induit une "pression partielle" $P_k = n_{tot} kRT/V$, et la pression totale, s'obtient en sommant sur toutes

les espèces : $P = n_{tot}RT/V$, ou encore $P = \rho rT$ avec $r = n_{tot}/m_{tot} = (\sum n)/(\sum Mn)$, la somme étant prise sur les différentes espèces chimiques.

Exemple : l'air est un mélange composé (en pourcentage massique) de 78% de diazote, 21% de dioxygène, 1% d'argon (et des traces de CO_2 , H_2O , etc...). Il suit les lois suivantes : $P = \rho rT$; $U = nrT/(\gamma - 1)$, $H = \gamma nrT/(\gamma - 1)$ avec $r = 287 J/K/kg$, $\gamma = 1.402$

C Gaz réels : modèle de Van der Waals

Potentiel de Lennard-Jones Si le gaz devient dense, les interactions inter-moléculaires ne peuvent plus être négligées. Celles-ci sont principalement du au caractère dipolaire des molécules (répartition de charge asymétrique). L'énergie d'interaction entre deux particules dipolaires peut être modélisée par la loi suivante :

$$E_{p,ij} = 2\mathcal{E}_0 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d_{ij}}{r_0} \right)^{-12} - \left(\frac{d_{ij}}{r_0} \right)^{-6} \right]$$

Où \mathcal{E}_0 et r_0 sont l'échelle caractéristique d'énergie et de distance associée aux molécules en question. La force associée est :

$$\vec{f}_{j \rightarrow i} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}(E_{p,ij}) = -\frac{\partial E_{p,ij}}{\partial d_{ij}} \vec{n}_{i \rightarrow j} = \frac{12\epsilon_0}{r_0} \left[\left(\frac{d_{ij}}{r_0} \right)^{-13} - \left(\frac{d_{ij}}{r_0} \right)^{-7} \right] \vec{n}_{i \rightarrow j}$$

Interprétation : les deux termes de cette loi correspondent à une force répulsive à courte distance et attractive à grande distance.

Loi énergétique Si le gaz n'est pas trop dense, les énergies d'interaction $E_{p,ij}$ sont globalement négatives. L'énergie potentielle microscopique peut être modélisée par la loi suivante :

$$E_{p,micro} = \sum_{i,j} E_{p,ij} \approx -\frac{an^2}{V}$$

où a est une constante qui dépend du gaz (dimension $[a] = J.m^3.mol^{-2}$).

On en déduit la loi énergétique d'un gaz de Van der Waals :

$$U = E_{c,micro} + E_{p,micro} = nc_v^{(mol)}T - \frac{an^2}{V}$$

où $c_v^{(mol)}$ vaut en général $3R/2$ (gaz monoatomique) ou $5R/2$ (gaz diatomique).

Pression cinétique et équation d'état Par rapport au cas du gaz parfait, il faut introduire deux corrections :

(i) le volume V doit être remplacé par $(V - nb)$ pour tenir compte du volume propre des particules.

(ii) La pression cinétique P (exercée sur les parois) est inférieure à la pression interne P_{int} (exercée au sein du gaz). On modélise cet effet par la loi : $P = P_{int} - \frac{n^2a}{V^2}$.

On aboutit alors à l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Remarque : le coefficient a apparaissant dans ce modèle est le même que celui apparaissant dans la loi énergétique (peut se démontrer par la relation de Mayer ; cf. chapitre 3).

D Modèles simples de solides et liquides

D.1 Cas des solides

Dans un solide les atomes ne sont pas libres mais situés, en moyenne, sur les sommets d'un réseau. On peut considérer que chacun d'entre eux a une énergie potentielle de la forme suivante :

$$E_{p,i} \approx E_{p,i,0} + k|\vec{X}_i|^2/2$$

où $E_{p,i,0}$ est l'énergie potentielle dans la position moyenne, \vec{X}_i le déplacement par rapport à la position moyenne, et k la "raideur" de la force de rappel qui maintient chaque atome à sa position moyenne. En sommant sur toutes les particules, on aboutit à la loi d'état énergétique suivante :

$$U = E_{p,micro} + E_{c,micro} = N \langle E_{p,i,0} \rangle + N \langle k|\vec{X}_i|^2/2 \rangle + N \langle m_p |\vec{v}_i|^2/2 \rangle$$

On a donc 6 contributions quadratiques élémentaires par particules, ce qui permet d'aboutir à une loi d'état de la forme suivante (loi de Dulong-Petit) :

$$U = N \langle E_{p,i,0} \rangle + 6N \frac{k_B T}{2} = n (u_{0,s} + 3RT)$$

Soit : $C_v = 3nR$; $c_v = 3r$ avec $r = R/M$ (et $C_p \approx C_v$ si la compressibilité est négligeable).

Remarque : Dans ce modèle, en prenant pour référence une énergie potentielle nulle pour les atomes "libres", la quantité $\langle E_{p,i,0} \rangle$, et donc le terme $u_{0,s} = \mathcal{N} \langle E_{p,i,0} \rangle$ sont *négatifs*. Cette énergie correspond à celle qui doit être apportée pour "casser" les liaisons et vaporiser le solide. On peut donc l'identifier à l'énergie de sublimation :

$$\Delta_{sg}u = (u_{0,g} - u_{0,s}) = -\mathcal{N} \langle E_{p,i,0} \rangle \quad (> 0)$$

D.2 Cas des liquides

Le cas des liquides est intermédiaire entre celui des gaz et des solides : les particules sont libres de se déplacer mais liées à leur voisines par des interactions attractives qui sont constamment brisées et reformées. Il n'y a donc pas de modèle simple pour prédire les c_p et c_v d'un liquide (ni les énergies et enthalpies de liquéfaction et de vaporisation).

Chapitre 5

Changements de phase et réactions chimiques

Objectifs de ce chapitre :

- *Etablir un cadre commun pour l'étude thermodynamique des changements de phase et des réactions de combustion.*
- *Introduire les notions d'enthalpie de changement de phase et d'enthalpie de réaction ; qui remplacent les notions vagues d'énergie latente et énergie chimique.*

Remarques :

- On se limite aux changements de phase *totaux* et réactions *totales* ; les équilibres d'un corps pur sous deux phases et les équilibres chimiques ne sont pas au programme.
- Dans les applications on se limitera aux évolutions *monobares*.

A Changements de phases

A.1 Définitions et notations :

Diagramme des phases (P, T) (rappels).

Interprétation de la courbe d'équilibre ℓg : Pression de vapeur saturante $P = P_s(T)$; Température de vaporisation $T = T_s(P)$.

Notations :

- On note (dans ce cours) $\Delta_{\phi_1\phi_2}F$ la variation d'une grandeur thermodynamique F au cours d'un changement de phase *total* entre les phases ϕ_1 et ϕ_2 , l'évolution étant supposée *monobare et monotherme*. Ce type de quantité dépend en général de P (ou de T).
- On utilise la notation $\Delta_{\phi_1\phi_2}^0F$ lorsque le changement de phase se fait dans les C.S.P.

A.2 Etude physique

En s'intéressant au *volume massique* v ($v = V/m = 1/\rho$), on a $\Delta_{\phi_1\phi_2}v = v_{\phi_2} - v_{\phi_1}$ où $v_{\phi_{1,2}}$ sont les volumes massiques de chacune des phases dans les conditions (T,P) correspondantes.

Pour la vaporisation $\Delta_{\ell g}v = v_g - v_\ell \approx v_g$ car $v_g \gg v_\ell$.

Pour la fusion $\Delta_{s\ell}v = v_\ell - v_s$ est en général positif (SAUF POUR L'EAU).

Application : utilisation des courbes de volume massique $v(T)$ (ou masse volumique $\rho(T)$) pour les évolutions monobares.

A.3 Etude énergétique

Définition : $\Delta_{s\ell}h$ enthalpie massique de fusion (parfois notée $\ell_{s\ell}$) ; $\Delta_{\ell g}h$ enthalpie massique de vaporisation (parfois notée $\ell_{\ell g}$) ;

Remarques :

- $\Delta_{\ell g}h$ est une fonction décroissante de P (ou de T), et s'annule au point critique C .
- On peut définir aussi l'énergie de changement de phase au cours d'une transformation monobare : $\Delta_{\phi_1\phi_2}u = \Delta_{\phi_1\phi_2}h - P\Delta_{\phi_1\phi_2}v$. Cependant cette quantité est peu utile.

Application : Illustration des courbes $h(T)$ pour les évolutions monobares.

Cas de l'eau : $\Delta_{s\ell}^0h = 333kJ/kg$; $\Delta_{\ell g}^0h = 2257kJ/kg$; $c_{p,s} \approx 2.06kJ/K/kg$; $c_{p,\ell} \approx 4.18kJ/K/kg$; $c_{p,g} \approx 1.40kJ/K/kg$

B Réactions chimiques de combustion

B.1 Définitions et notations :

On se restreint aux *combustions* de composés organiques (de formule brute $C_aH_bO_cN_d$), dans l'air ou dans l'oxygène pur.

Notations :

- On note $\Delta_r F$ la variation d'une grandeur thermodynamique F au cours de la réaction chimique *totale* d'un combustible avec la quantité stoechiométrique de dioxygène O_2 , les produits de combustion étant du CO_2 et du N_2 (sous phase gazeuse) ainsi que de l'eau H_2O (sous phase liquide), la combustion étant supposée *monotherme* et *monobare*. (Cette grandeur peut dépendre de P et T).

- On note $\Delta_r^0 F = \Delta_r F(P_0, T_0)$ dans le cas où la réaction s'effectue dans les Conditions Standard de Température et de Pression (C.S.T.P) : $T = 300K$ et $P_0 = 101,3kPa$.

B.2 Etude énergétique des combustions monobares

Enthalpie de réaction :

Notations :

$\Delta_r h$ enthalpie (massique) de réaction ;

$\Delta_r^0 h = \Delta_r h(T_0, P_0)$ enthalpie (massique) standard de réaction.

Remarques :

- Par convention $\Delta_r h$ est une quantité massique comptée PAR UNITE DE MASSE DE COMBUSTIBLE.

- On rencontre aussi $\Delta h_r^{(mol)}$ l'enthalpie molaire de réaction.

- Pour les réactions exothermiques : $\Delta_r h < 0$. L'hypothèse d'une évolution *monotherme* implique donc que de la chaleur est fournie à l'extérieur ($Q = \Delta H < 0$).

- Pour les combustions, $\Delta_r h$ dépend en fait peu de T et P ; en pratique pour des pressions et températures "raisonnables" on pourra confondre $\Delta_r h$ et $\Delta_r^0 h$.

Pouvoir calorifique :

Les ingénieurs appellent *Pouvoir calorifique* l'opposé de l'enthalpie standard de réaction. Plus précisément on distingue :

Pouvoir calorifique supérieur (PCS) : quantité de chaleur dégagée au cours d'une combustion totale, dans les C.S.T.P, d'un kg de carburant, l'eau formée étant sous forme liquide :

$$PCS = -\Delta_r^0 h$$

Pouvoir calorifique inférieur (PCI) : quantité de chaleur dégagée au cours d'une combustion totale d'un kg de carburant, l'eau formée étant sous forme de vapeur :

$$PCI = -\Delta_r^0 h - \frac{m_{H_2O,R}}{m_C} \Delta_{lg}^0 h$$

où $m_{H_2O,R}$ est la quantité d'eau formée au cours de la réaction et m_C la masse de carburant.

Combustion monobare mais avec variation de température :

Étudions la combustion d'une masse m_C de combustible avec la quantité stoechiométrique m_{O_2} de dioxygène et la quantité m_{GI} de gaz inerte. À l'issue de la réaction on a une masse m_{GR} de gaz issus de la réaction (CO_2 , N_2 et autres gaz inertes), et une masse $m_{H_2O,R}$ d'eau. Supposons qu'on a l'équilibre thermique dans l'état initial (T_i) et dans l'état final. (T_f).

La variation d'enthalpie étant *indépendante du chemin suivi* on peut la calculer sur le chemin constitué par les trois évolutions suivantes : (i) évolution monobare du système ($m_C + m_{O_2} + m_{GI}$) de T_i à T_0 ; (ii) combustion monobare, monotherme sous les conditions (P_0, T_0); (iii) évolution monobare du système ($m_{H_2O,f} + m_{GR}$) de T_0 à T_f .

On a donc :

$$\Delta H = \Delta H_{T_i \rightarrow T_0} + \Delta_r H + \Delta H_{T_0 \rightarrow T_f}$$

Par définition, $\Delta H_r = -m_C PC$ (avec $PC = PCI$ ou PCS selon l'état final de l'eau), donc connaissant les capacités thermiques C_p des substances pré- et post-combustion, on peut en déduire l'énergie échangée avec l'extérieur sous forme de chaleur [ou autre] : $\Delta H = Q [+W_u + W_{elec}]$.

Température de flamme :

On appelle *température de flamme* T_f la température finale atteinte à l'issue d'une combustion supposée *monobare* et *adiabatique*, l'état initial étant dans les C.S.T.P.

Calcul : à partir des formules précédentes, en supposant l'évolution totale adiabatique ($Q = \Delta H = 0$), on obtient :

$$m_C PCI = \Delta H_{T_0 \rightarrow T_f} = \int_{T_0}^{T_f} C_{P,R} dT$$

où $C_{P,R}$ est la capacité thermique à pression constante des composés issus de la réaction.

Variation de volume au cours d'une combustion monobare :

En considérant une évolution *monobare*, *monotherme*, et en supposant que tous les gaz en présence sont parfaits, la variation de volume (total) au cours d'une combustion est :

$$\Delta_r V = \Delta n \frac{RT}{P} + \Delta V_{(\ell+s)}$$

Le premier terme correspond à la variation de volume des gaz. Le second terme correspond à celle des phases condensées, et peut en général être négligé.

Chapitre 6

Transferts thermiques

Objectifs du chapitre : connaître les 3 modes de transmission de la chaleur, leur nature physique et les modèles mathématiques associés (lois de Fourier, de Newton, de Stefan-Boltzmann). Savoir résoudre des problèmes de transferts thermiques stationnaires ou instationnaires simples (systèmes thermiquement minces).

A Introduction

Rappel : chaleur = mode de transfert de l'énergie *non associé à un déplacement macroscopique* (chap. 1), qui correspond à *la partie non cohérente des travaux microscopiques* (chap. 5) échangés entre deux systèmes.

Notation : (dans ce chapitre) $\Phi_{A \rightarrow B}$ transfert thermique d'un système A vers un système B (unité $J/s = W$). Autre notation : $\Phi \equiv \dot{Q} = \delta Q/dt$ (mais nécessite de préciser la convention).

Il existe 3 modes de transmission de la chaleur : conduction, convection, rayonnement.

B Conduction thermique

B.1 Définitions :

Conduction : *Transfert de chaleur dans un milieu matériel immobile, dû aux interactions (collisions, excitations) entre particules adjacentes.*

Vecteur flux surfacique de chaleur \vec{q} : quantité vectorielle intensive [unité : W/m^2] , dont l'intégrale sur une surface \mathcal{S} permet de calculer le flux total à travers celle-ci :

$$\Phi_{A \rightarrow B} = \iint_{\mathcal{S}} \vec{q} \cdot \vec{n}_{A \rightarrow B} dS$$

B.2 Loi de Fourier

Cette loi, établie de manière empirique, relie le flux de chaleur au gradient de température :

$$\vec{q} = -k \text{grad} T$$

k est une propriété du matériau appelée *conductivité thermique* [unité : $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$].

B.3 Origine physique

Dans les gaz, la conduction est due aux collisions : si un gaz "chaud" (peuplé de particules rapides) est mis en contact avec un gaz "froid" (peuplé de particules lentes), les collisions vont tendre à uniformiser la distribution de vitesses (donc la température).

Ordre de grandeur : air à température habituelle $k = 0.0026 \text{ W/K/M}$. Remarque : dans les gaz k augmente avec T .

Dans les solides, la conduction est due aux modes de vibrations du réseau cristallin (également appelés phonons) ainsi que (dans les métaux) aux électrons libres.

Ordres de grandeur : cuivre $k = 400 \text{ W/K/m}$; béton $k = 0.92 \text{ W/K/m}$; polystyrène expansé $k = 0.004 \text{ W/K/m}$. Selon les matériaux k est croissante ou décroissante avec T .

Dans les liquides, les phénomènes sont du même type que dans les solides, mais la modélisation est plus complexe du fait que les particules sont en mouvement continu.

Ordre de grandeur : eau $k = 0.613 \text{ W/K/M}$. En général dans les liquides k diminue avec T .

B.4 "Equation de la chaleur"

Bilan d'enthalpie L'équation de la chaleur s'obtient traditionnellement en faisant un bilan local d'énergie ; cependant le cas où le milieu matériel est dilatable, il est préférable de partir d'un bilan local d'enthalpie qui dispense de s'occuper du travail reçu. Ce bilan s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = -\text{div}(\vec{q})$$

Démonstration (i) : On écrit un bilan d'enthalpie sur un volume \mathcal{V} traversé par le flux de chaleur à travers sa surface extérieure \mathcal{S} , puis on utilise le théorème de la divergence :

$$\frac{dH}{dt} = \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial}{\partial t} (\rho h) dV = \iint_{\mathcal{S}} \vec{q} \cdot \vec{n} dS = - \iiint_{\mathcal{V}} \text{div}(\vec{q}) dV$$

Le bilan étant valable quelque soit le volume \mathcal{V} , on aboutit à l'équation locale écrite ci-dessus (attention, ici \vec{n} est la normale entrante!). Remarque : si le milieu est dilatable, il faut écrire ce bilan dans des coordonnées spatiales "dilatables" (plus exactement Lagrangiennes).

Démonstration (ii) : On écrit un bilan d'enthalpie sur un volume élémentaire $dV = dx dy dz$, puis on fait tendre les dimensions vers zéro.

Equation de la chaleur Supposons que c_p, ρ et k sont constants. En utilisant la relation $h = h_0 + c_p(T - T_0)$ et la propriété $\text{div}(k \text{ grad } T) = k \text{ div}(\text{grad } T) = k \nabla^2 T$,¹ on arrive à la forme classique de l'équation de la chaleur :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \Pi_0$$

Remarques :

(i) Une autre forme classique est la suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T + \frac{\Pi_0}{\rho c_p}$$

où $a = k/(\rho c_p)$ est l'effusivité thermique [unité : m^2/s , cf. viscosité cinématique].

1. Ici la notation ∇^2 désigne l'opérateur laplacien : $\nabla^2 T = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)T$. Afin d'éviter toute confusion, on évitera d'utiliser la notation Δ qui a un sens différent en thermodynamique...

- (ii) Dans ces lois la température absolue T peut être remplacée par la température relative θ (car seules des dérivées de T interviennent ici).
- (iii) Dans ce bilan le terme $\Pi_0 = -\rho \partial h_0 / \partial t$ est le *taux de production volumique de chaleur*, qui peut représenter, par exemple, une énergie libérée lors d'une réaction chimique. Selon les besoins du problème considéré ce terme pourra également inclure : de la dissipation électrique, de l'absorption volumique de rayonnement, des réactions nucléaires, etc...
- (iv) Dans les liquides et les solides, on peut en général supposer $c_p \approx c_v$. Attention au cas des gaz (cependant dans ce cas on a en général de la convection...)

B.5 Conduction stationnaire en géométrie simple

On s'intéresse à la conduction thermique stationnaire, sans source de chaleur interne, dans un milieu conducteur séparant un milieu amont de température T_i et un milieu aval de température T_e . On s'intéresse plus particulièrement à la *résistance thermique de conduction*, définie par :

$$R_{cond} = \frac{T_i - T_e}{\Phi_{i \rightarrow e}}$$

- (i) **Conducteur monodimensionnel** ($T = T(x)$; x coordonnée carthésienne)

Considérons un milieu monodimensionnel d'épaisseur e et de surface transverse S . La solution de l'équation de la chaleur est : $T(x) = T_i + (T_e - T_i)x/e$, et le flux total est : $\Phi_{i \rightarrow e} = Sk(T_i - T_e)/e$. La résistance thermique est donc :

$$R_{cond} = \frac{e}{kS}$$

- (ii) **Manchon cylindrique** ($T = T(r)$; r rayon en coordonnées cylindriques)

Le milieu est constitué est un manchon cylindrique de rayon intérieur R_i , rayon extérieur R_e et longueur L . La répartition de température vérifie : $\nabla^2 T = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0$. Compte tenu des conditions limites, la solution est de la forme : $T(r) = T_i + (T_e - T_i) \frac{\ln(r/R_i)}{\ln(R_e/R_i)}$. Le flux correspondant vaut $\Phi_{i \rightarrow e} = (T_i - T_e)/R_c$ avec :

$$R_{cond} = \frac{\ln(R_e/R_i)}{2\pi Lk}$$

- (ii) **coquille sphérique** ($T = T(r)$; r rayon en coordonnées sphériques)

Le milieu est constitué est une coquille sphérique de rayon intérieur R_i , rayon extérieur R_e et longueur L . La répartition de température vérifie : $\nabla^2 T = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0$. Compte tenu des conditions limites, la solution est de la forme : $T(r) = T_i + (T_e - T_i)(1/r - 1/R_i)/(1/R_e - 1/R_i)$. Le flux correspondant vaut $\Phi_{i \rightarrow e} = (T_i - T_e)/R_c$ avec :

$$R_{cond} = \frac{R_e - R_i}{4\pi k R_e R_i}$$

- (iv) **Généralisation : milieu conducteur de faible épaisseur** On remarque qu'à partir des expressions de la résistance thermique dans les cas cylindriques et sphériques, en supposant $R_i - R_e = e \ll R_i$ et en faisant un développement limité, on trouve $R_c \approx (R_e - R_i)/kS$, c.a.d. la formule du cas monodimensionnel.

On admettra que pour une coque de géométrie quelconque et d'épaisseur e faible devant toutes les autres dimensions, on pourra utiliser la formule simple $R_c \approx (R_e - R_i)/kS$.

C La convection

Définitions : La convection est le mode de transfert de chaleur qui se manifeste entre une paroi solide et un milieu fluide en mouvement.

En pratique on observe l'existence d'une *couche limite* à travers laquelle la température du fluide varie continuellement entre T_s (température de la surface) et T_f (température du milieu ambiant fluide).

On distingue *convection libre* (le fluide se met en mouvement de lui-même car il chauffe au contact de la paroi, devient moins dense et prend un mouvement ascendant) et *convection forcée* (le fluide est mis en mouvement par un dispositif extérieur, par ex. un ventilateur).

Loi de Newton C'est une loi empirique qui suppose que le flux est proportionnel à la différence de température et à la surface :

$$\Phi_{s \rightarrow f} = h_{conv} S (T_s - T_f)$$

Ici h_{conv} est le *coefficient de convection* [unité $W/m^2/K$], qui dépend du fluide, de la géométrie et du type de convection.

Ordres de grandeurs : pour l'air $h \approx [4-10]W/m^2/K$ (conv. libre) ou $h \approx [10-300]W/m^2/K$ (conv. forcée) ; pour l'eau $h \approx [100-1000]W/m^2/K$ (conv. libre) ou $h \approx [300-20000]W/m^2/K$ (conv. forcée).

Remarque : $h \approx k/\delta$ où δ est l'épaisseur caractéristique de la couche limite. En pratique δ est souvent de l'ordre du millimètre, voire moins.

D Rayonnement thermique

Définition : Le rayonnement thermique (ou rayonnement électromagnétique) est un mode de transfert d'énergie qui se propage dans le vide (ou dans les milieux transparents), et dont l'émission et l'absorption coïncident avec des transitions des particules élémentaires entre deux états énergétiques quantifiés. Il peut être représenté soit sous forme corpusculaire (les photons) soit sous forme d'ondes.

Lois de Stefan-Boltzmann :

Soit un objet de surface S de température de surface T_s , de forme convexe et entièrement plongé dans un milieu extérieur (enceinte fermée ou environnement lointain) de température T_{ext} .

(i) Le *flux émis* de S vers (*ext*) vaut :

$$\Phi_{emis} = \epsilon \sigma S T_s^4$$

où $\sigma = 5.7 \times 10^{-8} W/m^2/K^4$ est la constante de Stefan-Boltzmann et $\epsilon \in [0, 1]$ est l'émissivité du matériau.

(ii) Le *flux absorbé* par S de la part de (*ext*) vaut :

$$\Phi_{absorbe} = \alpha \sigma S T_{ext}^4$$

où $\alpha \in [0, 1]$ est l'absorptivité du matériau.

(iii) Dans le cas d'un matériau opaque, $\alpha = \epsilon$ et le *flux net* échangé entre S et (*ext*) vaut :

$$\Phi_{s \rightarrow ext} = \Phi_{emis} - \Phi_{absorbe} = \epsilon \sigma S (T_s^4 - T_{ext}^4).$$

Remarques : le cas $\epsilon = \alpha = 1$ correspond au modèle du "corps noir".

Pour des matériaux opaques courants (béton, bois, plastique, ...) $\epsilon = \alpha \approx [0.9 - 0.95]$.

Loi de Wien Le rayonnement est caractérisé par son spectre (répartition de l'énergie émise selon les différentes longueurs d'ondes). Le "pic" d'émission correspond à la longueur d'onde principale λ_m , donnée par la loi de Wien :

$$\lambda_m T_s = 2900[\mu m \cdot K]$$

Exemples : Soleil $T_s = 5700K \Rightarrow \lambda_s = 0.55\mu m$ (visible, jaune) ; corps humain $T_s = 300K \Rightarrow \lambda_s \approx 10\mu m$ (infrarouge) ; cosmos $T_s = 3K \Rightarrow \lambda_s \approx 1mm$ (ondes radio) ; réacteur nucléaire $T_s = 10^6 K \Rightarrow \lambda_s \approx 1nm$ (rayons X).

Flux radiatif linéarisé Si $T_s - T_{ext} \ll T_{ext}$ on utilise couramment l'approximation linéaire :

$$\Phi_{s \rightarrow ext} = \epsilon \sigma S(T_s^4 - T_{ext}^4) \approx h_r S(T_s - T_{ext}) \quad \text{avec } h_r = 4\epsilon \sigma T_{ext}^3$$

Dans les cas où une surface échange de l'énergie avec son milieu environnant à la fois par convection et rayonnement, on a la loi :

$$\Phi_{s \rightarrow ext} = h S(T_s - T_{ext}) \quad \text{avec } h = h_{conv} + h_r$$

Ici h est le coefficient de convection-rayonnement. La résistance thermique équivalente vaut : $R_{conv+r} = \frac{1}{hS}$

Exemple : béton (ou autre matériau de construction) avec $T_{ext} \approx 273K$: $h_{conv} \approx 4W/K/m^2$ (convection libre) : $h_r \approx 6W/m^2/K$, donc $h \approx 10W/m^2/K$.

E Utilisation de l'analogie électrique

Le concept de "résistance thermique" permet, par analogie avec les lois de l'électricité, de modéliser les problèmes d'isolation thermique à l'aide réseaux de résistances équivalents. Retenons que l'analogie est valable uniquement lorsque les différences de T sont faibles (rayonnement linéarisé) et en régime stationnaire. Précisons la signification de deux types de montages :

Montage en série : la paroi est constituée de plusieurs couches de matériaux que la chaleur traverse successivement. Le flux est la même à travers chaque strate, le ΔT total est la somme des ΔT à travers chaque strate. La résistance équivalente est : $R_{eq} = \sum R$.

Montage en parallèle : la paroi est divisée en plusieurs parties de structure différente. Le ΔT entre les deux faces est le même partout, le flux total est la somme des flux à travers chaque élément de paroi. La résistance équivalente est : $(1/R_{eq}) = \sum (1/R)$.

Remarque : Dans l'analogie électrique la géométrie réelle n'a aucune importance. Deux fenêtres séparant une pièce du milieu extérieur sont "en parallèle" qu'elles soient situées côte à côte ou sur des murs opposés !

F Conduction instationnaire

Le problème de la conduction instationnaire dans un matériau homogène (sans sources de chaleur interne) est gouverné par l'E.D.P. $\partial T / \partial t = a \nabla^2 T$, dont la résolution dans le cas général nécessite des méthodes mathématiques avancées (hors programme). Dans cette section on s'intéresse uniquement aux cas où la température est uniforme à chaque instant : $T(x, t) = T(t)$ (hypothèse du milieu *thermiquement mince*). Il faut cependant préciser sous quelles hypothèses cette approximation est justifiée.

F.1 Temps caractéristique d'uniformisation thermique

Définition Considérons un objet solide de dimension caractéristique L dont la surface est maintenue à une température T_s . Par analyse dimensionnelle, on peut définir le *temps caractéristique d'uniformisation thermique* $\tau_u = L^2/a$ où a l'effusivité thermique. Cette échelle de temps est celle au bout de laquelle la température s'uniformise : si $t \gg \tau$ alors $T(x, y, z, t) \approx T_s$ quelque soit la condition initiale $T(x, y, z, 0)$.

Corollaire : si $T_s(t)$ évolue selon une échelle de temps grande devant τ_u , alors on peut supposer qu'à tout instant $T(x, y, z, t) \approx T_s(t) \equiv T(t)$: la température est instationnaire mais uniforme.

Démonstration simplifiée à travers un problème modèle Considérons un matériau homogène, monodimensionnel, d'épaisseur L , de température de surface T_s imposée. La température $T(x, t)$ est gouvernée par l'E.D.P $\partial T / \partial t = a \partial^2 T / \partial x^2$, dont on peut trouver une solution particulière de la forme suivante :

$$T(x, t) = T_s + A e^{-\pi^2 t / \tau_u} \cos(\pi x / L)$$

Dans cette solution, si $t > \tau_u$, alors $|T(x, t) - T_s| \leq e^{-\pi^2} A \approx 5 \cdot 10^{-5} A$.

F.2 Temps caractéristique d'échange thermique

Considérons un objet thermiquement mince (hypothèse à justifier a posteriori) de surface S , échangeant de la chaleur avec le milieu extérieur (de température T_{ext}) par convection/rayonnement. Le bilan d'enthalpie permet d'écrire :

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} = -hS(T - T_{ext})$$

La solution est : $T(t) = T_{ext} + K e^{-t/\tau_e}$, où $\tau_e = C_p / (hS)$ est le *temps caractéristique d'échange thermique*, et la constante K dépend des conditions initiales.

F.3 Vérification a posteriori de l'hypothèse du milieu thermiquement mince

D'après le corollaire énoncé plus haut, l'hypothèse est justifiée si :

$$Bi = \frac{\tau_u}{\tau_e} \equiv \frac{hL}{k} \ll 1$$

Le nombre Bi (sans dimensions) est le *nombre de Biot*. En on pourra considérer que l'hypothèse est valable si $Bi \leq 0.1$. Dans le cas contraire, la température n'est pas uniforme.

Analogie : l'île des vacances...

Chapitre 7

Détentes et compressions

Objectifs du chapitre : Connaître et savoir traiter les principaux types de détente et compressions, dans le cas de gaz parfaits ou réels. Comprendre les conditions de la réversibilité.

A Conditions de la réversibilité

A.1 Définitions (et rappels)

Une transformation est *réversible* si chaque étape intermédiaire est un état d'équilibre. Cela implique que les variables intensives soient uniformes à chaque instant : pression uniforme (transformation réversible mécaniquement ou quasi-statique), et température uniforme (transformation réversible thermiquement).

A.2 Classification des transformations selon l'échelle de temps

Étudions un système (solide ou fluide sans convection interne) de dimension caractéristique L subissant une transformation, pilotée par la variation de la pression P_s et/ou la température T_s sur (au moins une partie de) sa frontière. Dans quelles conditions peut-on considérer cette transformation comme réversible ? Pour répondre il faut comparer la durée caractéristique τ de l'évolution avec deux échelles de temps importantes :

Temps caractéristique d'équilibrage mécanique : $\tau_m = L/c$ où c est la vitesse du son. C'est le temps mis par une onde acoustique pour faire un aller-retour dans le système (et propager en son sein l'information d'une variation de pression provenant de la surface).

Temps caractéristique d'uniformisation thermique : $\tau_u = L^2/a$ où a est la diffusivité thermique. C'est le temps caractéristique mis par les flux de chaleurs pour diffuser dans le système (cf. chapitre 6).

En pratique $\tau_m \ll \tau_u$, il faut donc distinguer 4 cas :

Cas (i) : $\tau = \mathcal{O}(\tau_m)$. La transformation est *adiabatique* et *irréversible*. Exemple : détente de Joule-Gay-Lussac.

Cas (ii) : $\tau_m \ll \tau \ll \tau_u$. La transformation est *adiabatique* et *réversible*. En effet les échanges thermiques n'ont, au cours de la durée sur laquelle est considérée la transformation, pas le temps de faire varier la température du système (hormis dans une mince couche de surface), on peut donc considérer cette dernière comme uniforme. Voir section B.3.

Cas (iii) : $\tau = \mathcal{O}(\tau_u)$. La transformation est *non adiabatique* et *irréversible*. Exemple : refroidissement isobare d'un objet avec $Bi = \mathcal{O}(1)$ (chap. 6).

Cas (iv) : $\tau = \mathcal{O}(\tau_u)$. La transformation est *non adiabatique et réversible*. Exemples : détente isotherme (section B.4) ; refroidissement isobare d'un objet avec $Bi \ll 1$ (chap. 6).

L'hypothèse d'une transformation réversible est donc justifiée dans deux cas, mais pour des raisons très différentes :

- Dans le cas (ii) l'évolution est trop rapide pour que la diffusion thermique ait le temps de faire varier la température du système (hormis dans une mince couche de surface) ; on peut donc considérer que cette dernière reste uniforme au cours de l'évolution (mais peut varier au cours du temps sous l'effet de la variation de pression imposée).

- Dans le cas (iv) l'évolution est très lente, les échanges thermiques ont tout le temps nécessaire pour avoir lieu et assurer l'uniformisation de la température.

B Diagramme de Clapeyron

C'est le diagramme ($P - V$) permettant de décrire l'évolution d'un système entre un état initial (P_i, V_i) et un état final (P_f, V_f).

Remarques :

- Ce diagramme n'a de sens que pour les transfos mécaniquement réversibles (cas ii à iv).
- Permet de calculer le travail reçu par le système. $W = - \int P dV$. En effet $|W|$ est l'aire sous la courbe représentant l'évolution (attention au signe!).
- Pour un *cycle* le travail net $|W|$ est l'aire sous la courbe ; celui-ci est positif (reçu) si le cycle est décrit en sens anti-horaire ; il est négatif (fourni) si ce dernier est décrit en sens horaire.

C Principaux types d'évolutions

C.1 Evolutions isochores

Ce sont des échauffements ou des refroidissements sans changement de volume (paroi indéformable). L'étude énergétique se résume à un bilan d'énergie interne (cf. chapitres 1 et 3) :

$$\Delta U = Q$$

Si l'on dispose d'une loi d'état énergétique sous la forme $U(T, V)$ de nature phénoménologique (chap. 3) ou microscopique (chap. 5), on peut calculer simplement la variation de température.

C.2 Evolutions monobares (incluant le cas isobare)

Ce sont des échauffements ou des refroidissements au contact mécanique d'un milieu de pression uniforme ("à l'air libre" ou "au contact d'un piston parfaitement mobile"). Pour l'étude énergétique il est judicieux d'employer un bilan d'enthalpie (chap. 3) :

$$\Delta H = Q$$

Si l'on dispose d'une loi d'état énergétique sous la forme $H(T, P)$ on peut calculer simplement la variation de température.

C.3 Détente ou compression *adiabatique réversible*

Relations de Laplace :

On se limite ici au cas d'un *gaz parfait thermiquement parfait* (c_v et c_p sont des constantes). On montre que les variables d'état au cours de la transformation sont reliées par les *relations de Laplace*, qui peuvent s'énoncer sous 3 formes différentes :

(1ère forme) $PV^\gamma = Cte$; (2ème forme) $TV^{\gamma-1} = Cte$; (3ème forme) $P^{1-\gamma}T^\gamma = Cte$.

Démonstration :

Pour étudier la transformation globale il est nécessaire d'étudier tout d'abord une *évolution élémentaire* entre les états (P, V, T) et $(P + dP, V + dV, T + dT)$.

On écrit d'une part le bilan d'énergie interne : $dU = \delta W = -PdV$

D'autre part $dU = C_v dT$

En combinant ces deux équations, et en utilisant l'équation d'état et la relation $nR/C_v = \gamma - 1$, on arrive à :

$$\frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

Dont l'intégration aboutit à la seconde forme de la relation de Laplace. Les deux autres formes s'obtiennent en combinant celle-ci avec l'équation d'état.

Application :

Notons $\tau_V = V_i/V_f$ le taux de compression ($\tau_V > 1$ pour une compression ; $\tau_V < 1$ pour une détente). Alors la pression et la température finale, ainsi que la variation d'énergie et le travail reçu valent :

$$P_f = P_i \tau_V^\gamma; \quad T_f = T_i \tau_V^{\gamma-1}; \quad \Delta U = W = C_v T_i [\tau_V^{\gamma-1} - 1].$$

Remarques :

- Diagramme de Clapeyron : "courbes adiabatiques" $P \approx V^{-\gamma}$
- Au cours d'une compression adiabatique, bien que le gaz ne reçoive pas de chaleur, la température augmente ! Interprétation microscopique : au cours d'un rebond sur un piston en mouvement les particules sont accélérées...
- Les relations de Laplace sont valables uniquement pour les *gaz parfaits thermiquement parfaits*, mais peuvent se généraliser pour des gaz suivant des lois d'état plus générales (cf. TD).

C.4 Détente ou compression *isotherme*

Cas d'un gaz parfait :

Notons de nouveau $\tau_V = V_i/V_f$ le taux de compression. U ne dépendant que de T , on a $\Delta U = 0$; en revanche W et Q ne sont pas nuls mais se compensent exactement ! Le calcul du travail donne :

$$W = - \int PdV = nRT \ln \tau_V \quad (= -Q)$$

Cas d'un gaz réel :

Dans le cas général au cours d'une évolution isotherme le travail et la chaleur ne se compensent pas exactement, cependant leurs signes restent donnés par le critère suivant :

- Pour une compression ($\tau_V > 1$) $W > 0$ et $Q < 0$;
- Pour une détente ($\tau_V < 1$) $W < 0$ et $Q > 0$.

Remarque : suivant la discussion de la section A les transformations isothermes sont en général des transformations "très lentes", ces conditions sont peu souvent rencontrées en pratique !

C.5 Détente de Joule-Gay-Lussac ou iso-énergie

Description : Un récipient calorifugé est séparé en deux par une cloison (ou une vanne) ; une moitié contient un gaz, l'autre est vide. On brise la cloison (ou on ouvre la vanne). Le gaz se détend pour occuper tout le volume disponible.

Le travail et la chaleur étant nuls, l'énergie est conservée ($\Delta U = 0$).

Pour un gaz parfait $U = U(T)$ donc la température ne varie pas.

Pour un gaz réel en général $\Delta T < 0$; la température diminue. Pour calculer cette augmentation on peut utiliser la différentielle de l'énergie $U(T, V)$:

$$dU = C_v dT + (\ell - P) dV \quad \text{donc} \quad dT = \frac{P - \ell}{C_v} dV.$$

C.6 Détente de Joule-Thomson ou isenthalpique

Description : Un fluide s'écoule dans un circuit calorifugé comportant un élément générant une forte perte de charge (goulot d'étranglement, serpentin, ou milieu poreux). On note (P_e, T_e, v_e) les conditions en entrée, (P_s, T_s, v_s) les conditions en sortie, et \dot{m} le débit massique.

En entrée et en sortie la section est large et l'énergie cinétique négligeable.

Pendant une durée Δt , la chaleur reçue est nulle ; le travail reçu vaut $W = (P_e v_e - P_s v_s) \dot{m} \Delta t$ et la variation d'énergie vaut $\Delta U = (u_s - u_e) \dot{m} \Delta t$. On a donc :

$$\dot{m} \Delta t (h_s - h_e) = \Delta H = 0$$

Pour un gaz parfait $H = H(T)$ donc la température ne varie pas.

Cas général On peut calculer la variation de température à partir de la différentielle de l'enthalpie $H(T, V)$:

$$dH = C_p dT + (K + V) dP \quad \text{donc} \quad dT = -\frac{K + V}{C_p} dP.$$

Pour les liquides $K \ll V$, donc une détente de J-T conduit à une élévation de température.

Pour de nombreux gaz réels, le terme $(K + V)$ est négatif aux températures ambiantes : une détente de J-T conduit donc à une baisse de température. Cette propriété est à la base de nombreux procédés de refroidissement industriels.

Chapitre 8

Machines thermodynamiques

Objectifs du chapitre : Savoir modéliser le fonctionnement d'une machine thermique. Connaître le théorème de Carnot prédisant le rendement maximal d'une machine, et comprendre ses conséquences pratiques sur le fonctionnement d'une machine réelle. Savoir calculer le rendement de cycles simples décrit par un gaz parfait (en système fermé).

A Modélisation théorique et rendement

A.1 Introduction

Dans une machine thermodynamique, un système thermodynamique donné (en général une masse de gaz) subit des successions de transformations incluant :

- Des échanges de travail mécanique : détente et compressions.
- Des échanges de chaleur au contact d'un (ou plusieurs) milieux extérieurs.
- Eventuellement des changements de phase (évaporation, liquéfaction).
- Eventuellement de la production de chaleur interne (moteurs à combustion interne).
- Eventuellement un échange de travail électrique.

De nombreuses machines fonctionnent de manière cyclique ou peuvent être modélisées comme telles.

On a vu au chapitre 1 les deux énoncés historiques du second principe :

- Une machine monotherme (échangeant du travail et de la chaleur avec un milieu extérieur isotherme) ne peut fonctionner comme un moteur (énoncé historique de Thomson ; TD7).
- Une machine échangeant uniquement de la chaleur avec son environnement ne peut pas être une machine thermique (énoncé historique de Clausius).

Ces deux énoncés imposent des contraintes au rendement des machines. Peut-on préciser ces contraintes dans un cadre plus général ?

A.2 Machine cyclique ditherme

Pour pouvoir fonctionner comme un moteur ou une machine thermique, le modèle minimal est donc un système qui peut échanger avec son environnement :

- Une quantité de chaleur Q_c avec un milieu extérieur chaud de température T_c ;
- Une quantité de chaleur Q_f avec un milieu extérieur froid de température T_f ;
- Un travail W avec l'extérieur

(Q_f , Q_c et W sont comptés algébriquement avec la convention habituelle).

Le bilan d'énergie au cours d'un cycle est :

$$\Delta_{cycle}U = W + Q_f + Q_c = 0.$$

Pour un moteur $W < 0$, $Q_c > 0$; $Q_f < 0$; pour une machine thermique $W > 0$, $Q_c < 0$; $Q_f > 0$.

A.3 Rendement

Le rendement (appelé aussi coefficient de performances pour les machines thermiques) est défini par " $\eta = \text{Ce qu'on gagne} / \text{Ce qu'on paye}$ ". Cette définition est à adapter à chaque type de machine :

Cas d'un moteur : $\eta = -W/Q_c$.

Cas d'une machine frigorifique : $COP_{FRIGO} = Q_f/W$.

Cas d'une pompe à chaleur : $COP_{PAC} = -Q_c/W$.

B Cycle de Carnot et Théorème de Carnot

B.1 Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot est un cycle théorique dans lequel un gaz parfait subit les 4 étapes suivantes :

- Etape $1 \rightarrow 2$: Compression isotherme à la température T_f .
- Etape $2 \rightarrow 3$: Compression adiabatique réversible entre T_f et T_c .
- Etape $3 \rightarrow 4$: Détente isotherme à la température T_c .
- Etape $4 \rightarrow 1$: Détente adiabatique réversible entre T_c et T_f .

Etude énergétique du cycle : Les chaleurs Q_f et Q_c sont échangées respectivement durant les étapes et $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$, et on a : $Q_f = Q_{1 \rightarrow 2} = nRT_f \ln(V_2/V_1)$ et $Q_c = Q_{3 \rightarrow 4} = nRT_f \ln(V_4/V_3)$.

Le travail net échangé au cours du cycle vaut $W = (W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1}) = -(Q_c + Q_f)$.

Enfin l'étude des étapes $2 \rightarrow 3$ et $4 \rightarrow 1$ permet de montrer que : $V_2/V_1 = V_3/V_4$.

Rendement du cycle

En combinant les calculs précédent, on trouve que le rendement du cycle de Carnot, ou "rendement réversible", vaut :

$$\eta_{rev} = \frac{-W}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Le cycle étant réversible, on peut le faire fonctionner dans l'autre sens ($1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$). Les coefficients de performances correspondants valent :

$$COP_{frigo,rev} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{1}{\eta_{rev}} - 1$$

$$COP_{PAC,rev} = \frac{T_c}{T_c - T_f} = \frac{1}{\eta_{rev}}$$

B.2 Théorème de Carnot

Toute machine réelle a un rendement (ou COP) inférieur à celui du cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures extrêmes.

Démonstration dans le cas d'un moteur , en suivant le raisonnement original de Carnot : par l'absurde.

Supposons qu'un moteur A produit, en consommant une chaleur $Q_{c,A}$, un travail $|W| = \eta_A Q_{c,A}$ avec $\eta_A > \eta_{rev}$. Utilisons le travail produit pour alimenter une machine de Carnot fonctionnant en mode pompe à chaleur. Celle-ci transmet une chaleur $Q_{c,B} = -COP_{PAC,rev}|W|$ au milieu chaud. La chaleur totale reçue par le milieu chaud de la part du système $(A + B)$ vaut donc $Q_{c,A} + Q_{c,B} = (1 - \eta_A/\eta_{rev})Q_{c,A} < 0$. Le milieu chaud a donc reçu de la chaleur dans un processus sans échange de travail ; cela contredit l'énoncé historique de Clausius du second principe.

C Exemples de cycles moteurs

C.1 Cycle de Bau de Rochas

Le cycle de Bau de Rochas, aussi appelé cycle d'Otto, modélise le fonctionnement des moteurs à essence. Il est constitué des étapes suivantes :

- Etape 1 \rightarrow 2 : Compression adiabatique réversible entre $(P_1, V_1, T_1 = T_f)$ et $(P_2, V_2 = V_1/\tau_V, T_2)$
- Etape 2 \rightarrow 3 : Echauffement isochore jusqu'à $(P_3, V_3 = V_2, T_3 = T_c)$.
- Etape 3 \rightarrow 4 : Détente adiabatique réversible jusqu'à $(P_4, V_4 = V_1, T_4)$.
- Etape 4 \rightarrow 1 : refroidissement isochore jusqu'à retour aux conditions initiales.

Le calcul du rendement de ce cycle donne : $\eta_{BdR} = 1 - \tau_V^{1-\gamma}$ avec $\tau_V = V_1/V_2$.

Commentaires : La modélisation sous forme d'un cycle parcouru par un système de gaz unique est discutable. D'une part au cours de la phase de combustion (2- \rightarrow 3) l'échauffement est dû à une combustion interne et non à un échange de chaleur avec une source chaude (il y a donc modification de composition chimique!). D'autre part, l'étape 4- \rightarrow 1 de refroidissement isochore est en fait un échappement suivi d'une admission : on change de fluide !

C.2 Cycle Diesel

La différence, par rapport au cas précédent, concerne la modélisation de la seconde étape correspondant à la combustion. Dans le moteur diesel la combustion a lieu de manière spontanée sans allumage, et s'effectue de manière isobare.

On montre (TD) que le rendement est donné par :

$$\eta_D = 1 - \eta_V^{1-\gamma} \frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma(r_c - 1)}$$

où $\tau_V = \frac{V_1}{V_2}$ est le taux de compression et $r_c = \frac{V_3}{V_2}$ est le taux de détente préalable.

A τ_V fixé, le rendement du cycle est inférieur à celui du cycle de Bau de Rochas ; cependant un moteur de ce type permet d'atteindre des taux de compressions plus importants.

C.3 Cycle de Stirling

Chapitre 9

L'entropie

Objectifs du cours : Introduire l'entropie, son utilité et sa signification physique. Exprimer l'énoncé mathématique du second principe, et son lien avec les énoncés historiques

A Bilan du cours

A.1 Réexamen des deux principes de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique explique que travail et chaleur sont deux modalités d'échanges avec l'extérieur d'une quantité physique unique : l'énergie. Dans ce cours nous avons appris à utiliser l'énoncé mathématique de ce principe, qui formalise le bilan d'énergie entre un système et le milieu extérieur au cours d'une transformation.

Le second principe est quand à lui un principe d'évolution qui précise qu'en général les transformations d'un système sont irréversibles, ce qui signifie qu'elles ne se produisent *spontanément* que du passé vers le futur. Nous avons pour l'instant énoncé ce principe de manière qualitative sous ses formes historiques (chap. 1). Nous avons par ailleurs longuement discuté le cas idéal des transformations *réversibles*, cas particulièrement important car si de telles transformations sont combinées pour constituer un *cycle*, celui-ci a le meilleur rendement possible (chap. 8).

Il est temps maintenant de donner un énoncé mathématique plus rigoureux à ce second principe ! Revenons tout d'abord sur les points qui restent à éclaircir.

A.2 Irréversibilité et dissipation

Pour mieux cerner la nature de l'irréversibilité, revenons sur deux situations génériques "fondamentalement irréversibles" déjà rencontrées dans les chapitres précédents :

Situation #1 : irréversibilité mécanique Il s'agit de la *détente de Joule - Gay Lussac* dont on rappelle le protocole : un gaz est initialement contenu dans un récipient de volume V_i . On ouvre une vanne débouchant dans un second récipient initialement parfaitement vide. *Spontanément*, le gaz se met en mouvement pour venir occuper tout le volume disponible. On note V_f le volume final occupé par le gaz.

Dans cette détente, le système est supposé *isolé mécaniquement et thermiquement* ($Q = W = 0$). Elle est *irréversible mécaniquement* car la pression est momentanément inhomogène, ce qui génère des écoulements ; on a donc transitoirement apparition d'une énergie cinétique macroscopique, mais celle-ci est finalement convertie en énergie interne à cause des frottements, etc... On parle à ce sujet de *dissipation mécanique* : l'énergie dissipée est en quelque sorte

"gaspillée" car elle aurait pu être exploitée pour fournir du travail (par exemple en installant une turbine dans le goulot).

Situation #2 : irréversibilité thermique Considérons deux objets, initialement à l'équilibre thermique et de températures respectives T_1 et T_2 avec $T_1 > T_2$. On les met en contact par l'intermédiaire d'un milieu conducteur de la chaleur (par exemple, une plaque d'épaisseur e et de résistance thermique $R = e/kS$). *Spontanément*, un flux de chaleur $\Phi = (T_1 - T_2)/R$ apparaît à travers le matériau séparant les deux objets, du côté le plus chaud vers le côté le plus froid.

Comme dans la situation précédente, le système considéré (constitué par les deux objets et la paroi séparatrice) est *isolé mécaniquement et thermiquement* ($Q = W = 0$). L'évolution est *irréversible thermiquement* car la température est inhomogène (en l'occurrence elle varie spatialement dans l'épaisseur de la paroi séparatrice ; cf. chap. 6.B.5). Notons qu'il y a également dans cette situation un certain "gaspillage d'énergie" car une partie de la chaleur aurait pu être convertie en travail si on avait remplacé la paroi conductrice par une machine thermique. On parle donc à ce sujet de *dissipation thermique*.

A.3 Travail, chaleur, et choix des variables

Pour un système simple, le travail reçu de l'extérieur est relié uniquement aux variations de volume, et admet les expressions simples suivantes (respectivement dans le cas général et le cas réversible) :

$$\delta W = -P_s dV; \quad \delta W_{rev} = -P dV$$

Il serait pratique de disposer d'une formule similaire pour la chaleur reçue !

On a fait une tentative dans ce sens au chapitre 3, en exprimant les variations de l'énergie U en fonction des variables "naturelles" (T, V). On a écrit la différentielle sous la forme $dU = C_v dT + (\ell - P)dV$. Pour une évolution réversible $dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev}$, donc par identification :

$$\delta Q_{rev} = C_v dT + \ell dV$$

Cependant cette expression n'est pas très satisfaisante pour les raisons suivantes :

- Dans cette expression la chaleur est reliée à la fois aux variations de température et de volume, contrairement au travail qui ne dépend que des variations de volume.
- Le sens physique du terme ℓ est obscur...
- Cette expression n'est applicable qu'au cas d'une transformation réversible et pas dans le cas général.

D'autre part, on a remarqué au chapitre 3 qu'il existe des relations "cachées" entre les coefficients thermoélastiques et calorimétriques (relations de Clapeyron et de Mayer)... Visiblement il manque quelque chose dans la théorie pour assurer sa cohérence !

B Entropie et énoncé moderne du second principe

B.1 La fonction entropie

L'entropie est une *fonction d'état*, dont l'existence a été postulée par Clausius, qui vérifie les deux propriétés suivantes :

Propriété 1 : Pour un système *isolé* subissant une *évolution spontanée* (c.a.d. irréversible), l'entropie totale du système croît au cours du temps, jusqu'à atteindre un maximum caractérisant l'équilibre thermodynamique.

Remarques :

- L'entropie est donc une fonction d'état non conservative (voir déf. de ce terme en annexe A et discussion au chapitre 1).

- Contrairement au premier principe qui ne distingue pas passé et futur, ce principe introduit une "flèche du temps".

- Le principe selon lequel l'équilibre thermodynamique correspond à un maximum d'entropie est à rapprocher du principe de mécanique du point selon lequel un état d'équilibre mécanique (stable) correspond à un minimum d'énergie potentielle : dans le deux cas l'équilibre est un extrémum d'une fonction d'état.

Propriété 2 : Pour système *non isolé* recevant une quantité de chaleur Q à travers une frontière de température T_s , l'entropie reçue (c.a.d. la variation d'entropie associée aux échanges avec l'extérieur) vaut Q/T_s .

Remarques :

- L'entropie reçue est proportionnelle à Q ; un système recevant (resp. cédant) de la chaleur reçoit (resp. cède) donc aussi de l'entropie.

- Le coefficient $1/T_s$ permet à l'énoncé du second principe de rester cohérent avec le théorème de Carnot (cf. section C.3).

B.2 Enoncé mathématique du second principe

D'après ce qui précède, dans le cas général, la variation d'entropie est composée de deux termes, une entropie "créée" (propriété 1) et une entropie "reçue" (propriété 2). D'où l'énoncé mathématique :

Pour une évolution générale¹

$$\Delta S = \Delta S_{\text{créée}} + \Delta S_{\text{reçue}} \text{ avec } \Delta S_{\text{créée}} \geq 0 \text{ et } \Delta S_{\text{reçue}} = \int \frac{\delta Q}{T_s}$$

et dans le cas réversible :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

Pour une évolution élémentaire²

$$dS = dS_{\text{créée}} + dS_{\text{reçue}} \text{ avec } dS_{\text{créée}} \geq 0 \text{ et } dS_{\text{reçue}} = \frac{\delta Q}{T_s}$$

et dans le cas réversible :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

1. Dans le cas le plus général, l'intégrale dans l'expression de $\Delta S_{\text{reçue}}$ doit être effectuée selon le temps (si T_s varie temporellement) et selon l'espace le long de la frontière (si T_s varie spatialement)

2. La formule correspond au cas où il n'y a qu'un unique milieu extérieur de température T_s ; s'il y en a plusieurs numérotés par l'index i alors $dS_{\text{reçue}} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_{s,i}}$

C Démonstration des énoncés historiques du second principe

Nous avons vu précédemment trois énoncés historiques du second principe. Nous sommes maintenant en mesure de montrer qu'ils se déduisent de l'énoncé mathématique moderne :

C.1 Enoncé historique de Clausius

"La chaleur ne peut passer spontanément d'un corps froid à un corps chaud".

Démonstration :

Il s'agit de la situation générique #2 étudiée ci-dessus. Formalisons les choses en supposant que la conductivité thermique dans les milieux 1 et 2 est bien supérieure à celle de la cloison séparatrice \mathcal{S} . Il est donc justifié de supposer qu'à chaque instant la température est uniforme dans chacun des compartiments, mais non uniforme à travers la cloison (elle varie linéairement en fonction de la coordonnée x ; cf. chapitre 6.B.5). On suppose enfin que les milieux 1 et 2 sont de grande dimension (ce sont des "thermostats") de manière à pouvoir considérer que l'échange d'une petite quantité de chaleur δQ ne modifie pas leurs températures respectives, ni l'état de la cloison séparatrice, qui fonctionne donc en *régime permanent*.

Ecrivons un bilan d'énergie et d'entropie pour le système constitué par la cloison séparatrice \mathcal{S} :

$$dU = \delta Q_{1 \rightarrow \mathcal{S}} + \delta Q_{2 \rightarrow \mathcal{S}} = 0$$

$$dS = \frac{\delta Q_{1 \rightarrow \mathcal{S}}}{T_1} + \frac{\delta Q_{2 \rightarrow \mathcal{S}}}{T_2} + dS_{\text{créée}} = 0 \text{ avec } dS_{\text{créée}} \geq 0$$

On en déduit $\delta Q_{1 \rightarrow \mathcal{S}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leq 0$. Comme $T_1 > T_2$ on en déduit $Q_{1 \rightarrow \mathcal{S}} \geq 0$; la chaleur va bien du milieu chaud 1 vers le milieu froid 2 (en traversant la cloison séparatrice \mathcal{S}).

Remarque :

Cette démonstration montre bien que c'est à l'intérieur de la paroi séparatrice, dans laquelle la température est non uniforme, que de l'entropie est créée. Plus généralement, on peut montrer (cf. cours Mécanique des Milieux Continus L3 et M2) que le terme de création d'entropie est directement lié à l'inhomogénéité de T (dissipation thermique) et aux frottements visqueux dans les écoulements engendrés par l'inhomogénéité de P (dissipation mécanique).

C.2 Enoncé historique de Thomson

"Une machine monotherme fonctionnant de manière cyclique ne peut pas être utilisée pour fournir du travail à l'extérieur"

Démonstration :

Supposons que la machine échange au cours d'un cycle un travail W et une chaleur Q avec un milieu extérieur de température uniforme T_s . Ecrivons le bilan des fonctions U et S au cours d'un cycle. Ces fonctions étant des fonctions d'état, la variation au cours d'un cycle est nulle :

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

$$\Delta S = Q/T_s + \Delta S_{\text{créée}} = 0 \quad \text{avec } \Delta S_{\text{créée}} \geq 0.$$

On en déduit $Q < 0$, et $W > 0$. Une telle machine ne peut que recevoir du travail et fournir de la chaleur ! (cf. exercice "Cycle monotherme", TD 7).

C.3 Théorème de Carnot

"Le rendement de tout cycle réel est inférieur ou égal à celui du cycle de Carnot"

Démonstration :

Supposons que la machine échange au cours d'un cycle un travail W , une chaleur Q_c avec un milieu "chaud" de température T_c , et une chaleur Q_f avec un milieu "froid" de température T_f .

Ecrivons le bilan des fonctions U et S au cours d'un cycle. Ces fonctions étant des fonctions d'état, la variation au cours d'un cycle est nulle :

$$\Delta U = Q_f + Q_c + W = 0$$

$$\Delta S = Q_f/T_f + Q_c/T_c + \Delta S_{\text{créée}} = 0 \quad \text{avec } \Delta S_{\text{créée}} \geq 0.$$

On en déduit $Q_f \leq -\frac{T_c}{T_f} Q_c$ et donc $\eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \leq \left(1 - \frac{T_c}{T_f}\right)$.

Notons que ce résultat justifie, a posteriori, l'énoncé de la propriété #2 de l'entropie énoncée plus haut. La fonction S a en fait été forgée par Clausius pour pouvoir démontrer et généraliser le théorème de Carnot !

D Application aux gaz parfaits

D.1 Entropie d'un gaz parfait

L'expression de l'entropie d'un gaz parfait dans les variables "pratiques" (T, V) s'obtient en combinant les relations suivantes :

$$dU = C_v dT; \quad dU = -PdV + TdS; \quad PV = nRT$$

On en déduit :

$$dS = nR \frac{dV}{V} + C_v \frac{dT}{T}$$

Dans le cas du gaz parfait thermiquement parfait, cette expression s'intègre en :

$$S = nR \ln V + C_v \ln T + cte$$

Remarques :

- Plusieurs autres choix de variables sont possibles. Le choix "canonique" $S(U, V)$ conduit, sachant que $U = C_v T$, à : $S = nR \ln V + C_v \ln U + cte$
- Sous forme intensive, on peut exprimer l'entropie massique s en fonction du volume massique v et de la température T : $s = r \ln v + c_v \ln T + cte$
- Toutes ces expressions sont définies "à une constante près", ce qui n'est pas surprenant car S est une fonction d'état dont seules les variations sont observables.
- On peut cependant préciser la valeur de cette constante en invoquant le "troisième principe" qui stipule que l'entropie s'annule à température nulle. Cependant lorsque T tend vers zéro le modèle des gaz parfaits considéré ici cesse d'être valable...

D.2 Application : transformation isentropique d'un gaz parfait

Une évolution *isentropique* est une évolution au cours de laquelle S reste constante. Pour un gaz parfait thermiquement parfait on a donc, en utilisant l'identité $nR/C_v = \gamma - 1$:

$$nR \ln V + C_v \ln T = C_v \ln (TV^{\gamma-1}) = cte$$

On reconnaît la seconde forme de la relation de Laplace : $TV^{\gamma-1} = cte$, et les deux autres formes s'en déduisent.

Les transformations isentropiques d'un gaz parfait thermiquement parfait obéissent donc à la relation de Laplace. Cela n'est pas étonnant car les transformations adiabatiques réversibles, cas étudiées au chapitre 7, sont un cas particulier de transformation isentropiques...

D.3 Application : détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz parfait

Reconsidérons la détente de Joule-Gay-Lussac (situation fondamentalement irréversible #1), et supposons que le volume varie entre V_i et $V_f > V_i$. La température ne varie pas (cf. chap. 7) ; la variation d'entropie vaut donc : $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i) > 0$. Le système étant isolé, cette variation d'entropie correspond intégralement à de l'entropie créée ! La création d'entropie est, là aussi, directement liée aux inhomogénéités de la pression et de la température au cours de la détente.

E Interprétations de l'entropie

La fonction entropie a initialement été introduite Clausius comme une construction mathématique permettant de donner une expression rigoureuse au second principe. Par la suite plusieurs interprétations en ont été données :

E.1 Première interprétation : une mesure du désordre microscopique

Cette interprétation est due à Boltzmann. Elle permet de comprendre qualitativement le fait que l'entropie est une fonction croissante de la température ("plus la température est élevée, plus les particules sont agitées, c.a.d. désordonnées") et du volume ("plus le volume disponible est grand, plus les particules peuvent se répartir dans ce volume de manière désordonnée").

Enfin, le principe d'évolution de l'entropie d'un système isolé peut s'interpréter simplement : "dans un système isolé le désordre augmente jusqu'à atteindre son niveau maximum" est une constatation que l'on peut faire dans de nombreux contextes de la vie courante...

Remarque : Boltzmann a formalisé cette interprétation par l'expression $S = k \ln \Omega$, où k est la constante de Boltzmann et Ω est le nombre d'états microscopiques compatibles avec l'état macroscopique observé. Cette formule est d'une grande importance théorique ; elle est cependant rarement utilisable en pratique car le décompte des états microscopiques est très délicat.

E.2 Seconde interprétation : une mesure de l'information

Cette interprétation est due en partie à Shannon qui s'est inspiré de la thermodynamique pour bâtir une théorie de l'information, applicable en particulier à l'informatique. En restant dans le cadre de la thermodynamique, une interprétation fructueuse consiste à voir l'entropie comme une *mesure de l'information manquante*.

En effet, L'étude thermodynamique consiste à décrire un système, non pas à l'aide du très grand nombre de variables microscopiques le caractérisant (positions et vitesses de chaque particules), mais à l'aide d'un petit nombre de *variables d'état macroscopiques* (P, T, V). Dans ce changement d'échelle une quantité d'information est perdue ; l'entropie est la variable macroscopique qu'il faut rajouter pour quantifier l'information "perdue" dans le passage du micro au macro.

F Liens entre entropie et énergie interne

L'énoncé mathématique du second principe pour une évolution élémentaire peut aussi s'écrire :

$$\delta Q \leq T_s dS \quad (\text{cas général}) ; \quad \delta Q_{\text{rév.}} = T dS \quad (\text{cas réversible})$$

Cette formule est à rapprocher de l'expression du travail rappelée au paragraphe A.3. La fonction entropie permet donc de retrouver une symétrie entre les expressions mathématiques du travail et la chaleur ; chacune des deux étant associées à un couple de variables intensive/extensive : (P, V) pour le travail et (T, S) pour la chaleur.

On peut donc repréciser l'énoncé mathématique du premier principe, de deux manières différentes :

Première expression : bilan d'énergie dans le cas général

$$dU = \delta W + \delta Q \leq -P_s dV + T_s dS$$

Remarquons le signe " \leq " dans cette expression : à variation de volume et d'entropie données, la variation d'énergie est plus faible que celle que l'on aurait pour une évolution réversible (pour laquelle le signe devinent "="). Il y a donc une quantité d'énergie "dissipée" au cours de toute évolution irréversible...

Seconde expression : différentielle de l'énergie interne $U(V, S)$

$$dU = -P dV + T dS$$

Cette expression peut s'interpréter de deux manières différentes :

- C'est tout d'abord le cas particulier de l'expression précédente dans le cas d'une évolution réversible : $dU = \delta W_{\text{rév.}} + \delta Q_{\text{rév.}}$. Les deux termes de l'expression peuvent alors s'interpréter en tant "travail réversible" et "chaleur réversible".

- D'autre part, cette expression peut également être interprétée comme la *différentielle* de la fonction U dans le choix de variables (V, S). La fonction U étant une *fonction d'état*, cette expression est donc en réalité valable *dans le cas général* et pas uniquement dans le cas d'une transformation réversible. (par contre si l'évolution n'est pas réversible les deux termes $-P dV$ et $T dS$ ne peuvent pas être interprétés séparément comme du travail et de la chaleur).

Formalisation Le choix de variables (V, S) permet donc d'exprimer la différentielle de la fonction U de la manière la plus satisfaisante. On appelle ce choix les *variables canoniques de la fonction U* , par opposition aux *variables naturelles* (V, T) qui conduisaient à des difficultés.

La relation $U(V, S)$ (qui peut aussi s'exprimer sous la forme $S(U, V)$) constitue en fait la *relation fondamentale* de la thermodynamique reliant les trois grandeurs extensives caractérisant un système fermé, à partir de laquelle on peut construire une théorie rigoureuse de la thermodynamique (cf. programme de L3).

Par identification avec la définition générale de la différentielle sous la forme $dU = (\partial U/\partial V)_S dV + (\partial U/\partial S)_V dS$, on peut écrire les deux relations importantes suivantes :

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

$$P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$$

Ces deux relations peuvent être considérées, dans un formalisme rigoureux basé sur la relation fondamentale $U(V, S)$ (cf. cours L3), comme la définition des fonctions intensives P et T .

Enfin l'identité $\partial^2 U/\partial V \partial S = \partial^2 U/\partial S \partial V$ conduit à l'expression suivante, appelée *Relation de Maxwell* associée à l'énergie U :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V$$

G Fonctions d'état, et applications

G.1 Enthalpie $H(P, S)$

On a déjà rencontré l'enthalpie, définie par $H = U + PV$, et cherché à exprimer sa différentielle dans les "variables naturelles" (T, P) . Celle-ci prend une forme plus satisfaisante si l'on choisit les "variables canoniques" (P, S) . Dans ce choix de variables la différentielle de l'enthalpie s'exprime par :

$$dH = VdP + TdS$$

et la relation de Maxwell associée est :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P$$

On peut définir deux autres fonctions d'état, "cousines" de l'énergie interne et de l'enthalpie :

G.2 Energie libre $F(V, T)$

L'énergie libre est définie par $F = U - TS$, et admet pour "variables canoniques" (V, T) . Sa différentielle s'exprime par :

$$dF = -PdV - SdT$$

et la relation de Maxwell associée est :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V$$

G.3 Enthalpie libre $G(P, T)$

L'enthalpie libre est définie par $G = H - TS = U + PV - TS$, et admet pour "variables canoniques" (P, T) . Sa différentielle s'exprime par :

$$dG = VdP - SdT$$

et la relation de Maxwell associée est :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

G.4 Application : relations de Clapeyron

On a déjà rencontré ces relations au chapitre 3, où elles ont été admises. Celles-ci se démontrent très simplement à l'aide des relations de Maxwell que l'on vient d'énoncer.

Première relation de Clapeyron :

$$\ell = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Rappelons que le coefficient ℓ provient de l'expression $\delta Q = \ell dV + C_v dT$. Pour une transformation réversible on a : $dS = \delta Q/T = \frac{\ell}{T} dV + \frac{C_v}{T} dT$. Par identification : $\frac{\ell}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$. Il ne reste qu'à utiliser la relation de Maxwell associée à la fonction F .

Seconde relation de Clapeyron :

$$K = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Celle-ci s'obtient de même à l'aide de la relation de Maxwell associée à la fonction G .

Annexe A

Lexique de la thermodynamique

1 Fonctions, variables

Variable, variable d'état

En *mathématiques*, une variable est un symbole qui marque un rôle dans une formule, un prédicat ou un algorithme.

En *informatique*, une variable est un symbole (habituellement un nom) qui renvoie à une position de mémoire dont le contenu peut prendre successivement différentes valeurs pendant l'exécution d'un programme.

En *physique*, une variable représente un paramètre physique mesurable comme la température, le temps, la vitesse ou l'intensité.

En *thermodynamique*, on appelle *variables d'état* les variables physiques choisies pour décrire l'état du système.

Fonction, fonction d'état

En *mathématiques*, une fonction est une relation entre deux ensembles, qui a tout élément du premier ensemble associe au plus un élément du second (une fonction définie en tout point de l'ensemble de départ s'appelle une application).

En *informatique*, une fonction est un ensemble d'instructions, indépendant du reste du programme, qui a pour rôle de calculer la valeur d'une ou plusieurs variables de sortie en fonction d'une ou plusieurs variables d'entrée.

En *thermodynamique*, on appelle *fonction d'état* une quantité physique ne dépendant que de l'état du système, non mesurable directement, mais dont on peut observer les variations et établir des bilans.

2 Grandeurs physiques

Grandeur d'état

Quantité mesurable ou calculable caractérisant de manière intrinsèque un système en fonction de son état macroscopique, indépendamment des évolutions passées. La variation d'une grandeur d'état au cours d'un cycle est donc nulle.

Grandeur d'échange

Quantité mesurant les échanges d'un système avec l'extérieur au cours d'une évolution donnée. Convention (française) : (> 0) quantité *reçue* de l'extérieur ; (< 0) quantité *fournie* (ou *cédée*) à l'extérieur.

Grandeur conservative

Grandeur d'état dont la variation au cours d'une évolution n'est due qu'à des échanges avec l'extérieur.

Grandeur extensive

Grandeur définie pour un système "dans sa globalité" (si l'on divise le système en 2 par la pensée, les grandeurs extensives de chaque moitié valent la moitié de la valeur pour le système complet).

Grandeur intensive

Grandeur définie "en tout point" dans un système (si l'on divise le système en 2 par la pensée, les grandeurs intensives sont inchangées). Remarques : (i) une grandeur intensive peut être considérée comme une grandeur d'état uniquement dans la mesure où elle est *uniforme* à l'intérieur du système ; (ii) le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive (exemples : masse molaire, énergie volumique, etc...)

Grandeur stationnaire

Une grandeur Y est stationnaire si elle ne dépend pas du temps ($\partial Y / \partial t = 0$).

Grandeur uniforme

Une grandeur intensive y est uniforme si elle ne dépend pas de l'espace ($\vec{\text{grad}} y = 0$).

Grandeur constante

Une grandeur est constante si elle est uniforme et stationnaire.

3 Concepts thermodynamiques essentiels

Pour la plupart des notions, on donne deux définitions.

La première (i) relève de la *thermodynamique phénoménologique*.

La seconde (ii) relève de la *thermodynamique statistique*.

Energie totale \mathcal{E}

(i) L'énergie totale est la grandeur conservative dont l'existence est postulée par le premier principe de la thermodynamique.

(ii) L'énergie totale est définie comme la somme de toutes les énergies microscopiques sous toutes les formes possibles.

Energie interne U (parfois notée E)

(i) L'énergie interne est une fonction d'état qui, ajoutée à l'énergie macroscopique (mécanique et éventuellement électrique) constitue l'énergie totale dont l'existence est postulée par le premier principe de la thermodynamique.

(ii) L'énergie interne est définie comme la somme de la partie *non cohérente* de toutes les énergies microscopiques (la partie cohérente correspondant à l'*énergie macroscopique*, c.a.d. Mécanique et électrique).

Température T (ou θ)

(i) La température est une grandeur intensive qui permet de caractériser l'état d'équilibre (ou de déséquilibre) thermique. (Cette définition définit une température *relative* θ dont la définition dépend du thermomètre utilisé).

(ii) La température *absolue* est une mesure de la valeur moyenne de chaque contribution quadratique élémentaire à l'énergie microscopique : $\langle e \rangle = kT/2$, où k est la constante de Boltzmann.

Pression P

(i) La pression est une force normale par unité de surface exercée par un système sur sa frontière, qui permet de caractériser l'état d'équilibre (ou de déséquilibre) mécanique.

(ii) La pression est une grandeur statistique qui représente les échanges de quantité de mouvement (collisions, attractions, répulsions,...) entre les particules élémentaires constituant le système et le milieu extérieur.

Travail W

- (i) Echange d'énergie associé à un déplacement observable à l'échelle macroscopique¹
- (ii) Le travail macroscopique est la partie *cohérente* de la somme des travaux microscopiques.

Chaleur (ou transfert thermique) Q

- (i) Echange d'énergie non associé à un déplacement observable à l'échelle macroscopique
- (ii) La chaleur est la partie *non cohérente* de la somme des travaux microscopiques.

Entropie S

- (i) L'entropie est la fonction d'état dont la variation est égale, pour une transformation réversible, au rapport entre la chaleur reçue et la température ($dS = \delta Q/T$).
- (ii) L'entropie est une mesure statistique du degré de désordre du système au niveau microscopique.

4 Systèmes

Système

L'objet pris comme sujet d'étude et séparé par la pensée du reste du monde, appelé "extérieur". Il importe de toujours bien préciser le système choisi et sa frontière (en faisant éventuellement une figure).

Système simple

Système de composition homogène, pour lequel on peut négliger les effets de pesanteur, d'énergie cinétique, d'inertie, ainsi que les effets de champ électrique ou magnétique et de tension de surface. (Pour un système simple le bilan d'énergie se ramène à un bilan d'énergie interne).

Système ouvert

Système échangeant de la masse et de l'énergie avec l'extérieur (par au moins une de ses frontières).

Système fermé

Système n'échangeant pas de masse avec l'extérieur.

Frontière (ou paroi) adiabatique

Frontière ne permettant pas d'échange de chaleur (c'est une idéalisation, justifiée si l'échelle de temps à laquelle on considère le système est courte devant son *temps caractéristique thermique*).

Frontière (ou paroi) indéformable

Frontière ne permettant pas d'échange de travail mécanique (c'est aussi une idéalisation, valable en pratique dans une gamme de pression pas trop élevée)

Système isolé

Système n'échangeant ni masse, ni énergie avec l'extérieur. Un système simple isolé est donc un système *fermé* dont la frontière est *indéformable et adiabatique*. (Pour un système non simple on pourra rajouter les conditions adaptées : isolé électriquement, magnétiquement, etc...)

1. Cette définition inclut le travail électrique, associé au déplacement de charges électriques.

5 Equilibres

Equilibre thermodynamique

Un système *isolé* est à l'équilibre thermodynamique s'il n'évolue pas durant le temps où on l'observe. L'équilibre thermodynamique d'un système simple impose les équilibres mécanique et thermique entre les sous-systèmes le constituant (pour un système non simple on rajoutera le cas échéant des conditions d'équilibre chimique, électrique, magnétique). Pour un tel état, les grandeurs intensives (pression, température) sont uniformes, et les grandeurs d'état sont reliées entre elles par des équations d'état.

Equilibre mécanique

Deux systèmes sont à l'équilibre mécanique si, mis en contact par une frontière commune déformable mais adiabatique, ils n'évoluent pas.

Dans le cas de systèmes simples : deux systèmes sont à l'équilibre mécanique si leurs pressions sont égales.

Equilibre thermique

Deux systèmes sont à l'équilibre thermique si, mis en contact par une frontière commune indéformable mais laissant passer la chaleur, ils n'évoluent pas.

Dans le cas de systèmes simples : deux systèmes sont à l'équilibre thermique si leurs températures sont égales.

Equilibre thermodynamique local

L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local consiste à supposer que dans chaque volume élémentaire à l'échelle mésoscopique, les grandeurs d'état intensives sont reliées entre elles par les équations d'état caractérisant l'équilibre thermodynamique.

6 Evolutions

Evolution

Modification de l'état d'un système entre un état initial défini et un état final défini. (Toujours préciser l'évolution considérée avant d'effectuer un bilan d'énergie).

Evolution élémentaire

Evolution entre deux états infiniment proches.

Evolution réversible

Une évolution réversible d'un système est une succession d'équilibres (ou quasi-équilibres) thermodynamiques.

Cycle

Evolution pour laquelle l'état final et l'état initial du système sont identiques (c.a.d. non distinguables à l'échelle macroscopique).

Evolution en régime permanent

Se dit d'un système dont l'état macroscopique est stationnaire (c.a.d. toutes les grandeurs physiques sont stationnaires ; mais les grandeurs intensives ne sont pas forcément uniformes). Notion surtout utile pour les systèmes ouverts et les appareils électriques ; on effectuera alors en général un bilan d'énergie (ou d'enthalpie) par unité de temps (la somme des *puissances* échangées avec l'extérieur est nulle).

Détentes, Compression Une détente est une évolution au cours de laquelle le volume augmente ; une compression est une évolution au cours de laquelle le volume diminue.

Evolution particulières : aspect mécanique

Isochore Evolution au cours de laquelle le volume ne varie pas (le travail reçu par la frontière est nul).

Isobare Evolution au cours de laquelle la pression ne varie pas (et reste uniforme).

Monobare Evolution dans laquelle tous les échanges de travail s'effectuent avec un milieu extérieur de pression uniforme (le milieu extérieur est un *pressostat*).

Mécaniquement réversible Succession d'équilibres mécaniques internes (la pression est uniforme à tout instant). On dit aussi *Evolution quasi-statique*, ou *Evolution homobare*.

Evolution particulières : aspect thermique

Adiabatique Evolution au cours de laquelle la chaleur reçue est nulle.

Isotherme Evolution au cours de laquelle la température ne varie pas (et reste uniforme).

Monobare Evolution dans laquelle tous les échanges de chaleur s'effectuent avec un milieu extérieur de température uniforme (le milieu extérieur est un *thermostat*).

Thermiquement réversible Succession d'équilibres thermiques internes (la température est uniforme à tout instant). On dit aussi *Evolution homotherme*.

7 Fonctions d'état (ou potentiels thermodynamiques)

On appelle *variables canoniques* les deux variables dans lesquelles la différentielle d'une fonction d'état s'exprime le plus naturellement.

Energie interne U

Les variables canoniques de la fonction U sont (V, S) .

U est conservée lors d'évolutions isochores et adiabatiques d'un système simple

Enthalpie H

L'enthalpie est une fonction d'état définie, pour un système simple à pression uniforme, par $H = E + PV$. Interprétation physique : le terme additionnel PV peut être interprété comme une "énergie potentielle de pression", mobilisée lors de changements de volume du système au contact d'un milieu extérieur de pression constante (attention : interprétation valable uniquement pour des évolutions monobares!).

Les variables canoniques de la fonction U sont (P, S) .

Elle est conservée lors d'évolutions monobares et adiabatiques d'un système simple.

Energie libre F

L'énergie libre est une fonction d'état définie, pour un système à l'équilibre, par $F = U - TS$.

Les variables canoniques de la fonction F sont (V, T) .

Elle est conservée lors d'évolutions isochores et isothermes d'un système simple.

Enthalpie libre G

L'enthalpie libre est une fonction d'état définie, pour un système à l'équilibre, par $G = H - TS = U + PV - TS$.

Les variables canoniques de la fonction F sont (P, T) .

Elle est conservée lors d'évolutions isobares et isothermes d'un système simple.

8 Notations

ΔY

Variation d'une grandeur *d'état* au cours d'une évolution d'un système, qu'il convient d'avoir précisé.

dY

Physiquement : la petite variation de la grandeur *d'état* Y au cours d'une petite évolution entre deux états très proches.² Mathématiquement : *différentielle* de la grandeur Y . Si Y est une fonction de plusieurs variables et si la différentielle de Y est exprimée en fonction des différentielles de ses variables, alors celle-ci est intégrable.

δY

Physiquement : une petite quantité (ou *quantité élémentaire*) de la grandeur Y (qui n'est pas forcément une grandeur d'état). Mathématiquement : forme différentielle associée à la grandeur Y . Si Y est une grandeur d'échange, la forme différentielle δY ne peut en général pas être intégrée.

$\left. \frac{\partial X}{\partial Y} \right|_Z$; noté aussi $\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z$

Dérivée partielle de la fonction $X(Y, Z)$ par rapport à sa variable Y .

On lit : "*Dérivée de X par rapport à Y , à Z constant*"

\dot{Y}

— Pour une grandeur d'état : variation de Y *par unité de temps*. Dans ce cas $\dot{Y} = dY/dt$, *c'est une dérivée*.

— Pour une grandeur d'échange : quantité de Y échangée *par unité de temps*. Dans ce cas $\dot{Y} = \delta Y/dt$, *ce n'est pas une dérivée*.

Unité physique : $[\dot{Y}] = [Y]s^{-1}$

y

Si Y est une grandeur d'état extensive d'un système de masse m , alors $y = Y/m$ est la grandeur intensive *massique* associée. Unité physique : $[y] = [Y]kg^{-1}$.

Exceptions : la masse totale d'un système (extensive) est habituellement notée m ; le nombre de moles (extensif) est noté n ; la masse molaire (intensive) est habituellement notée $M = m/n$.

$y^{(mol)}$

Si Y est une grandeur d'état extensive d'un système contenant n moles, alors $y^{(mol)} = Y/m = y/M$ est la grandeur intensive *molaire* associée. Unité physique : $[y^{(mol)}] = [Y]mol^{-1}$. Remarque : si le contexte est clair on omet parfois l'exposant $^{(mol)}$ dans la notation.

2. On dira aussi : variation élémentaire de la grandeur d'état Y au cours d'une évolution élémentaire entre deux états infiniment proches.

Annexe B

Unités et ordres de grandeur

A Unités

Unités d'énergie Unité officielle d'énergie : le Joule ($1J = 1kgm^2s^{-2}$).

Multiples habituels : $1kJ = 10^3J$; $1MJ = 10^6J$, $1GJ = 10^9J$, ...

Autres unités :

l'électron-volt ($1eV = 1.60217653 \times 10^{-19}J$),

le kiloWattheure ($1kWh = 3600kJ$),

la tonne équivalent pétrole ($1t.e.p. = 41.86GJ = 11628kWh$),

la calorie ($1cal = 4.1868J$).

Attention pour les nutritionnistes 1 "grande Calorie" = 1 kcal = 1000 calories !

Unités de puissance La variation temporelle d'énergie (ou flux d'énergie par unité de temps) s'appelle puissance. Unité légale : le Watt ($1W = 1J/s = 1kgm^2s^{-3}$).

Autre unité : le cheval-vapeur (en France $1cv = 735.7W$; aux USA $1hp = 745.7W$).

Remarque : le "cheval fiscal" est une unité de "puissance fiscale" définie par

$$P_{[fisc]} = \frac{[CO_2]}{45} + \left(\frac{P}{40}\right)^{1.6}$$

où $[CO_2]$ est la quantité de CO_2 émise en g/km et P la puissance nominale mesurée sur un banc-moteur. Pas très scientifique....

B Ordres de grandeur

Quelques situations de la vie courante Eclairage d'une pièce : $15W$ avec une ampoule fluo-compacte (ou $100W$ avec une halogène).

Ordinateur portable : $50W$.

Mobilette : $1kW$.

Automobile a $100km/h$ (type 106) : $10kW$ (7 pour les frottements de l'air, 3 pour les frottements mécaniques). Remarque : $2kW$ de plus si climatisation réglée au max...

Centrale nucléaire : $2GW$.

Pouvoir calorifique de quelques combustibles 1 kg pétrole = $42MJ$.

1 m^3 (soit $0.8kg$) de gaz naturel = $42MJ$.

1 kg charbon = $28MJ$.

1 kg bois sec = $14MJ$.

1g d'uranium = $72,6GJ$, soit autant que 1,7 tonnes de pétrole !

Valeur énergétique de quelques aliments Les nutritionnistes appellent "Valeur énergétique" des aliments leur pouvoir calorifique.

Glucides $4\text{kcal/g} = 17\text{kJ/g}$; protéines $4\text{kcal/g} = 17\text{kJ/g}$; lipides $9\text{kcal/g} = 38\text{kJ/g}$.

100g de bifteck = 200kcal ; 100g de carottes = 38kcal ; 1 pomme = 52kcal ; 1 MarsTM = 226kcal ; 1 coca = 140kcal .

Ration énergétique quotidienne conseillée : 2800kcal (hommes) / 2200kcal (femmes).

Activités humaines On appelle Métabolisme la quantité d'énergie "brûlée" par l'organisme par unité de temps (somme de la puissance musculaire et de la puissance thermique générée).

Métabolisme d'un adulte au repos : 80W (intégralement sous forme de puissance thermique).
D'un cycliste amateur : 500W dont 100W de puissance musculaire. D'un sprinter : 4000W dont 1000W de puissance musculaire.

A l'échelle de la planète Flux de rayonnement solaire reçu sur terre : 1kW par m^2 de surface orientée face au soleil (1.353kW/m^2 au dessus de l'atmosphère).

Flux total de rayonnement solaire reçu par la terre : $1.7 \times 10^{17}\text{W}$.

Energie "primaire" consommée annuellement par l'humanité : 13 milliards de t.e.p par an (soit une puissance moyenne de $1.6 \times 10^{13}\text{W}$).

Annexe C

Constantes fondamentales

Désignation	Valeur
Vitesse de la lumière	$c = 299792458 m \cdot s^{-1}$
Constante de planck	$h = 6,62606957 \times 10^{-34} J \cdot s$
Constante de gravitation	$\mathcal{G} = 6,67384 \times 10^{-11} N \cdot m^2 \cdot kg^{-2}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,3806488 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N} = 6.02214129 \times 10^{23} mol^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = \mathcal{N}k_B = 8.3144621 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma = 5.670373 \times 10^{-8} W \cdot K^{-4} \cdot m^{-2}$
Constante de Wien	$B = 2,897772 \times 10^{-3} m \cdot K$

Annexe D

Extrait des programmes de 1ère S et TS

Nouveau programme de 1ère S (2011-2012)

Formes et principe de conservation de l'énergie.

Énergie d'un point matériel en mouvement dans le champ de pesanteur uniforme : énergie cinétique, énergie potentielle de pesanteur, conservation ou non conservation de l'énergie mécanique. Frottements ; transferts thermiques ; dissipation d'énergie. Formes d'énergie. Principe de conservation de l'énergie. Application à la découverte du neutrino dans la désintégration .

Convertir l'énergie et économiser les ressources.

Ressources énergétiques renouvelables ou non ; durées caractéristiques associées. Transport et stockage de l'énergie ; énergie électrique. Production de l'énergie électrique ; puissance. Conversion d'énergie dans un générateur, un récepteur. Loi d'Ohm. Effet Joule. Notion de rendement de conversion.

Stockage et conversion de l'énergie chimique. Énergie libérée lors de la combustion d'un hydrocarbure ou d'un alcool [...]

Nouveau programme de Terminale S (2012-2013)

Du macroscopique au microscopique : Constante d'Avogadro.

Transferts d'énergie entre systèmes macroscopique : Notions de système et d'énergie interne. Interprétation microscopique ; Capacité thermique ; Transferts thermiques : conduction, convection, rayonnement ; Flux thermique. Résistance thermique ; Notion d'irréversibilité ; Bilans d'énergie.

Commentaires :

L'étude des transferts d'énergie entre systèmes macroscopiques traite de notions de base de la thermodynamique (énergie interne, transferts thermiques, travail, capacité thermique), première étape vers l'étude future de ses principes. L'occasion doit être donnée de mettre en place certains éléments méthodologiques de la thermodynamique : définition du système étudié, identification de la nature et du sens des transferts d'énergie, analyse critique des résultats obtenus et mise en perspective avec des dispositifs réels. La diversité des transferts thermiques permet d'évoquer l'irréversibilité des phénomènes, liée en particulier aux processus diffusifs, et d'aborder des aspects de la vie courante tenant aux préoccupations énergétiques. Ainsi, les bilans d'énergie peuvent être empruntés au domaine de l'habitat (problématique du chauffage d'une habitation, géothermie, pompe à chaleur, climatiseur, réfrigérateur, etc.), du transport (moteurs, effets thermiques liés au frottement, etc.) ou bien encore celui de la production d'énergie.

Ancien programme de première S (jusqu'en 2010-2011)

1 - Travail d'une force. Notion de travail d'une force ; Travail d'une force constante ; Puissance du travail d'une ou plusieurs forces.

2 - Le travail : un mode de transfert de l'énergie. Travail et énergie cinétique ; Travail et énergie potentielle de pesanteur ; Travail et énergie interne.

3 - Le transfert thermique.

La conclusion de l'analyse présentée dans le chapitre s'exprimera sous la forme suivante : À tout système dans un état donné, on peut associer une grandeur appelée "énergie". Si l'énergie d'un système augmente ou diminue, c'est qu'il a reçu ou cédé de l'énergie, que ce soit par travail, par transfert thermique ou par rayonnement.

Annexe E

Bibliographie

Ouvrages en français

Thermodynamique, 1ère et 2ème année (collection H-Prépa)

Bonne référence, notations et définitions proches de celles de ce cours (mais plan différent).

Thermodynamique : une approche pragmatique (Cengel, Boles & Lacroix, Ed. de Boeck)

Approche pragmatique "à l'américaine", beaucoup d'exemples et d'exercices. Attention : notations et conventions différentes par rapports aux ouvrages français (notamment signe du travail).

Thermodynamique : fondements et applications (Perez, Ed. Dunod)

Approche classique "à la française", assez complet.

Thermodynamique (Diu, Guthmann, Lederer & Roulet)

Approche formalisée, correspond au programme de L3 méca / M1 méca.

Autres lectures conseillées :

Cours de physique de Feynman : Tome 1 ; Mécanique (R. Feynman, Dunod)

Pour votre culture générale : l'approche très originale de Richard Feynman, prix Nobel de physique.

L'entropie et tout ça : le roman de la thermodynamique. (P. Depondt ; Vuibert)

Un "roman" facile à lire et intéressant.

Sur internet

Cours en ligne :

<http://manuel.marcoux.pagesperso-orange.fr/>

http://www.fast.u-psud.fr/~doumenc/la200/CoursThermodynamique_L2.pdf

http://www.fast.u-psud.fr/~doumenc/la200/CoursThermique_L2.pdf

http://www.sciences.univ-nantes.fr/sites/claude_saintblanquet/thermo2005/th2004dex.htm

<http://www-ipst.u-strasbg.fr/cours/thermodynamique/>

Wikipédia :

Pages "Thermodynamique", "Energie", "Chaleur", "Température", "Transferts thermiques", "Entropie", ...

Le forum de référence des étudiants en physique :

forums.futura-sciences.com/physique