

**Visiter notre Forum :** <http://prepa-book.forummaroc.net/>

**Visiter notre page :**

<https://www.facebook.com/bibliotheque.electronique.des.classes.prepa>

<https://www.facebook.com/groups/bibliotheque.electronique.des.classes.prepa/>

HI Répa

Collection dirigée par Jean-Marie Brébec

# Thermodynamique

1<sup>re</sup> année  
MPSI-PCSI-PTSI



- ▶ Le cours
- ▶ De nombreux exercices
- ▶ Tous les corrigés





# Thermodynamique

---

1<sup>re</sup> année MPSI-PCSI-PTSI

**Jean-Marie BRÉBEC**

Professeur en classes préparatoires au lycée Saint-Louis à Paris

**Thierry DESMARAIS**

Professeur en classes préparatoires au lycée Vaugelas à Chambéry

**Marc MÉNÉTRIER**

Professeur en classes préparatoires au lycée Thiers à Marseille

**Bruno NOËL**

Professeur en classes préparatoires au lycée Champollion à Grenoble

**Régine NOËL**

Professeur en classes préparatoires au lycée Champollion à Grenoble

**Claude ORSINI**

Professeur honoraire en classes préparatoires au lycée Dumont-d'Urville à Toulon

6. *doc.* 1 : © photothèque Hachette.  
7. *doc.* 2 et 3 : © photothèque Hachette.  
8. *doc.* 4 : © photothèque Hachette.  
11. *doc.* 10 : © photothèque Hachette.  
56. *doc.* 4 : © photo Jeulin.

Composition, mise en page et schémas : *Alpha-Edit*  
Maquette intérieure : *SG Création et Pascal Plottier*  
Maquette de couverture : *Alain Vambacas*

© HACHETTE Livre 2003, 43 quai de Grenelle / F 75905 Paris Cedex 15.

I.S.B.N. 978-2-0118-1756-3

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

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des articles L.122-4 et L.122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et, d'autre part, que « les analyses et courtes citations » dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droits ou ayants cause, est illicite ».

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, sans l'autorisation de l'éditeur ou du Centre français de l'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

# Préface

Cette collection concerne les nouveaux programmes des classes préparatoires aux Grandes Écoles mis en application à la rentrée de septembre 2003 pour les classes de première année MPSI, PCSI et PTSI.

Les auteurs ont fait en sorte de placer les mathématiques à leur juste place, en privilégiant la réflexion et le raisonnement physique et en mettant l'accent sur les paramètres significatifs et les relations qui les unissent.

- La physique est une science expérimentale et doit être enseignée en tant que telle. Les auteurs ont particulièrement soigné la description des dispositifs expérimentaux sans négliger la dimension pratique. Souhaitons que leurs efforts incitent professeurs et élèves à améliorer ou à susciter les activités expérimentales toujours très formatrices.
- La physique n'est pas une science désincarnée, uniquement préoccupée de spéculations fermées aux réalités technologiques. Chaque fois que le sujet s'y prête, les auteurs ont donné une large place aux applications scientifiques ou industrielles propres à motiver nos futurs chercheurs et ingénieurs.
- La physique n'est pas une science aseptisée et intemporelle, elle est le produit d'une époque et ne s'exclut pas du champ des activités humaines. Les auteurs n'ont pas dédaigné les références à l'histoire des sciences, aussi bien pour décrire l'évolution des modèles théoriques que pour replacer les expériences dans leur contexte.

L'équipe d'auteurs, coordonnée par Jean-Marie BRÉBEC, est composée de professeurs de classes préparatoires très expérimentés qui possèdent une longue pratique des concours des Grandes Écoles, et dont la compétence scientifique est unanimement reconnue. Cette équipe a travaillé en relation étroite avec les auteurs des collections DURANDEAU et DURUPHY du second cycle des classes de lycée; les ouvrages de classes préparatoires s'inscrivent donc dans une parfaite continuité avec ceux du secondaire, tant dans la forme que dans l'esprit.

Gageons que ces ouvrages constitueront de précieux outils pour les étudiants, tant pour une préparation efficace des concours que pour l'acquisition d'une solide culture scientifique.

J.-P. DURANDEAU et M.-B. MAUHOURET

# Sommaire

<u>1</u>	INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE	5
<u>2</u>	SYSTÈMES GAZEUX	17
<u>3</u>	STATIQUE DES FLUIDES	53
<u>4</u>	PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE. BILANS D'ÉNERGIE	85
<u>5</u>	DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	137
<u>6</u>	ÉTUDE DU CORPS PUR DIPHASÉ	184
<u>7</u>	MACHINES THERMIQUES	224
	ANNEXE	253
	INDEX	255

# Introduction à la thermodynamique

# 1

## Introduction

*La thermodynamique, science des transferts thermiques, est une discipline assez récente, née au début du XIX<sup>e</sup> siècle.*

*Il s'agit de l'étude de la matière et de ses transformations dans tous les cas où intervient la température.*

*Les objets usuels sont constitués d'un très grand nombre de particules, dont l'évolution individuelle n'est accessible ni à l'expérience, ni à la prévision théorique.*

*Il est cependant possible d'en caractériser le comportement collectif au moyen d'un petit nombre de grandeurs mesurables à notre échelle.*

*Les quelques exemples décrits dans ce chapitre, ainsi qu'un rapide panorama historique, sont destinés à présenter ce qu'est la thermodynamique.*

## O B J E C T I F S

- Revoir la notion expérimentale de température.
- Cerner le domaine de la thermodynamique.
- Décrire l'état macroscopique d'un système thermodynamique.

# Un peu d'histoire

L'histoire de la thermodynamique s'articule autour de la compréhension de trois concepts : la *température*, la « *chaleur* » et l'*énergie*. Même si la thermodynamique moderne traite de problèmes plus généraux, cette science ne s'est constituée qu'à partir du moment où ces trois notions ont été correctement perçues.

## 1.1. De l'Antiquité à Lavoisier

### 1.1.1. Repérage de la température

La sensation de chaud et de froid est universelle. Jusqu'au Moyen-Âge, la chaleur, confondue avec la température, est intimement liée au feu. Quelques appareils, des thermoscopes, ont été construits pour mettre en évidence une élévation de température en utilisant la dilatation de l'air.

À partir de la Renaissance, la physique devient quantitative et les premiers véritables thermomètres apparaissent.

Un professeur de médecine de l'université de Padoue décrit en 1612 un appareil destiné à suivre l'évolution de la fièvre : une ampoule de verre contenant de l'air, placée dans la bouche du malade, est reliée à un tube en U rempli d'eau ; l'air en se dilatant repousse l'eau et la différence de niveau dans les deux branches du tube permet de repérer la température.

En 1654, un thermomètre à alcool bien plus précis est construit à Florence. Le repérage d'une température devient une opération reproductible à condition de s'entendre sur une échelle universelle.

Daniel Fahrenheit (1686-1736) propose une échelle, proche de celle qui est encore utilisée dans certains pays, basée sur la dilatation du mercure dans une colonne cylindrique. Par convention, il attribue la température  $32^\circ$  au point de fusion de la glace, et  $96^\circ$  à la température normale du corps humain. Ces valeurs arbitraires évitent le recours aux nombres négatifs pour les températures hivernales courantes en Europe. L'échelle Fahrenheit utilisée actuellement fixe à  $32^\circ\text{F}$  la fusion de la glace et à  $212^\circ\text{F}$  l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique.

Anders Celsius (1701-1744) propose en 1741 l'échelle centésimale, basée sur la dilatation du mercure, qui est encore utilisée. La Révolution française qui prône une rationalisation des systèmes de mesures et l'utilisation systématique du système décimal en fait l'échelle légale. La Convention décide, en 1794, que « le degré thermométrique sera la centième partie de la distance entre le terme de la glace et celui de l'eau bouillante ».

### 1.1.2. Théories sur la chaleur

Le chaud et le froid ont tout d'abord été perçus comme des caractéristiques propres à chaque objet, que certains comparaient à la couleur.

Au XVIII<sup>e</sup> siècle, des expérimentateurs mélangent des fluides de différentes températures, immergent un solide chaud dans un liquide froid, etc. Ils prennent conscience que la « chaleur » se transmet d'un corps à l'autre. Ces expériences permettent de définir et de mesurer, pour chaque corps, une *chaleur spécifique*, rapport entre la « quantité de chaleur reçue » par une masse unité et l'élévation de température. Toutes les chaleurs spécifiques sont rapportées à celle d'un corps étalon. On utilise encore parfois, pour mesurer la « quantité de chaleur échangée », la *calorie* définie comme la « chaleur » reçue par un gramme d'eau liquide lorsque sa température s'élève d'un degré.



Doc. 1. Pierre Simon Laplace (1749-1827).

En dépit de leurs recherches et de leur habileté expérimentale, les théoriciens de cette époque n'ont pu parvenir à une explication satisfaisante des phénomènes thermiques pour deux raisons essentielles :

- ils considéraient que chaque objet contenait une certaine quantité d'une grandeur, appelée « chaleur », directement liée à sa température : plus un corps serait chaud, plus il « contiendrait de chaleur ». Une telle conception permettait d'interpréter de façon satisfaisante les expériences faites avec des corps dont le volume variait peu, comme les solides ou les liquides, mais elle n'expliquait pas pourquoi un gaz que l'on comprime voit sa température augmenter ;
- ils ne saisissaient pas le lien entre l'énergie et la « chaleur ». Comme nous le verrons, les théories actuelles, élaborées au siècle suivant, reposent sur la notion de conservation de l'énergie ; la « chaleur » n'étant qu'un des modes de transfert de l'énergie.

Les théories concernant la nature de la « chaleur » se divisent en deux catégories.

#### ■ *Interprétation cinétique*

La « chaleur » est considérée comme le résultat de mouvements microscopiques d'agitation. Cette conception est proche des théories actuelles, mais la nature de cette grandeur n'est pas précisée.

Daniel Bernoulli (1700-1782) et Pierre Simon Laplace (1749-1827), par ailleurs mathématiciens et mécaniciens réputés, font partie des défenseurs de cette théorie, largement minoritaire parmi les savants de l'époque.

#### ■ *Le fluide calorique*

Il était, à cette époque, difficile d'imaginer la transmission d'une entité immatérielle. Aussi, selon l'opinion la plus courante, la « chaleur » était constituée de petits corpuscules, ou d'un fluide, qui se répandaient dans les « pores » de la matière. Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) est un des plus illustres défenseurs de cette interprétation et il nomme ce fluide : *calorique*. Dans son traité de chimie, il classe la « chaleur » (ou thermogène) parmi les corps simples ou éléments.

La théorie du calorique restera majoritaire pendant tout le début du XIX<sup>e</sup> siècle, jusqu'à l'abandon de la « chaleur » en tant que grandeur bien définie, contenue dans chaque corps.

## 1.2. La science des machines

### 1.2.1. La machine à vapeur

Les premières machines à vapeur furent construites, au XVIII<sup>e</sup> siècle. L'écosais James Watt (1736-1819) les perfectionna vers 1780. À partir de cette époque, leur utilisation se diversifia rapidement dans les transports et dans l'industrie.

Les ingénieurs ont d'abord procédé de façon empirique pour perfectionner ce type de machines. Puis, encouragés par les pouvoirs publics, les savants ont étudié précisément les propriétés de la vapeur et ont recherché les conditions permettant de minimiser la dépense de combustible pour obtenir un travail mécanique. Ces travaux ont donné naissance à une nouvelle science : la thermodynamique.

### 1.2.2. Sadi Carnot (1776-1832)

On présente souvent cet ingénieur français, polytechnicien et fils d'un héros de la Révolution, comme le fondateur de la thermodynamique. Il publie en 1824 un traité intitulé : « *Réflexion sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* ».



Doc. 2. Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794).



Doc. 3. Sadi Carnot (1776-1832).

La machine n'y est pas étudiée comme un ensemble de parties séparées, mais dans sa globalité : un système capable de fournir du travail mécanique en recevant de la chaleur d'un foyer (« source chaude ») et en cédant de la chaleur à un réfrigérant (source froide »). Une autre de ses idées essentielles est que la production de travail n'est possible que grâce à la différence de température entre ces deux « sources ».

Il énonce également les propriétés que devrait avoir une machine pour tirer le meilleur parti de la chaleur dispensée, indépendamment de considérations techniques. Le rendement (rapport du travail reçu à la chaleur dépensée dans le foyer) ne devrait, pour des machines idéales, ne dépendre que des températures de la source froide et de la source chaude, et cela quel que soit le mécanisme utilisé.

Cette œuvre est novatrice sur plusieurs points : Carnot prend du recul vis-à-vis des considérations techniques, pour énoncer des lois générales qui font apparaître la température comme une grandeur essentielle. De plus, il met en parallèle le travail fourni par la machine et la chaleur dépensée.

Il semble cependant toujours croire au *calorique* et ne va pas jusqu'à affirmer l'équivalence entre chaleur et travail mécanique.

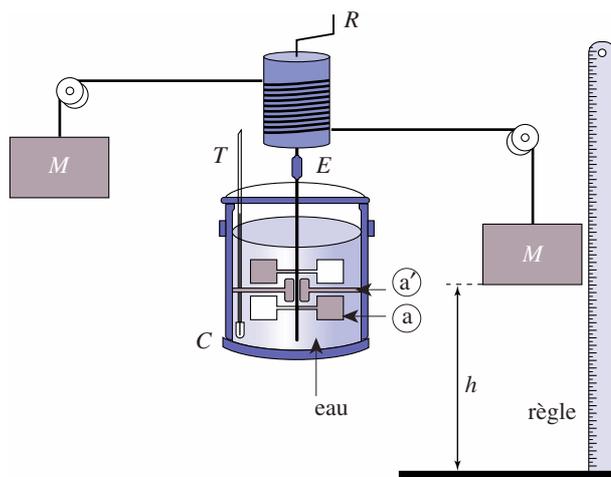
### 1.2.3. Équivalence entre travail et chaleur

Les lois de la thermodynamique telles que nous allons les étudier ont été énoncées entre 1850 et 1854 par Rudolf Clausius (1822-1888). Il a fallu pour cela abandonner la *doctrine du calorique* et admettre que le travail et la chaleur étaient équivalents. Les expériences de James P. Joule (1818-1889) ont été déterminantes sur ce point. En 1843, il vérifia cette équivalence grâce aux progrès réalisés en électromécanique. Dans un circuit comprenant une dynamo et une résistance, il compara le travail accompli pour actionner la dynamo et la chaleur dégagée par la résistance. Par la suite, il vérifia l'équivalence travail chaleur sans passer par l'intermédiaire électrique ; une roue à ailettes entraînée par un système de poids (aspect mécanique) tourne dans un récipient fermé rempli d'eau qui s'échauffe (aspect thermique) (*doc. 5*).



**Doc. 4.** Comme bien des bourgeois de l'époque, l'industriel anglais James Joule (1818-1889) est passionné de science, qu'il pratique en amateur. C'est John Dalton, précurseur de la chimie moderne, qui éveille son enthousiasme pour cette discipline.

- C calorimètre en cuivre
- a système de palettes mobiles
- a' système de palettes fixes
- E dispositif permettant de séparer le cylindre de l'agitateur lors de la remontée des poids
- T thermomètre
- M masses tombant d'une hauteur  $h$
- R dispositif permettant la remontée des poids.



**Doc. 5.** Dispositif de l'expérience de Joule. Joule vérifia la relation de proportionnalité entre  $\Delta T$  variation de température du calorimètre et le produit  $Mh$ .

### 1.3. De Boltzmann à nos jours

Le champ d'étude de la thermodynamique ne se borne pas à l'étude des machines, mais englobe toutes les propriétés de la matière :

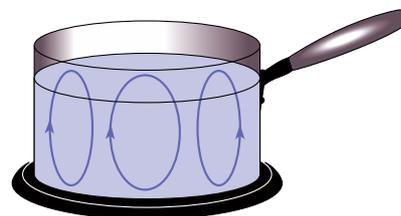
- la théorie de la **thermodynamique statistique** relie les lois de la thermodynamique aux lois de la mécanique appliquées aux particules. Les premiers résultats sont essentiellement dus à l'autrichien Ludwig Boltzmann (1844-1906) ;
- les lois des équilibres chimiques sont des conséquences de celles de la thermodynamique. Les travaux d'Hermann Helmholtz et de Josiah Gibbs sont à l'origine de la **thermodynamique chimique** ;
- les thermodynamiciens du XIX<sup>e</sup> siècle ont étudié les systèmes en équilibre, c'est-à-dire qui ont cessé d'évoluer, ou les systèmes qui évoluent en restant très proches de l'équilibre. La thermodynamique a pris un nouvel essor quand certains physiciens se sont intéressés à l'évolution de la matière dans des conditions de déséquilibre important : écoulements turbulents de fluides, forts gradients thermiques, systèmes en cours de réaction chimique, etc. Il y a Prigogine a reçu en 1977 le prix Nobel de chimie pour ses contributions à la **thermodynamique du non-équilibre**.

## 2 Quelques expériences courantes

### 2.1. Chauffage d'un bloc de glace

Un bloc de glace, sorti du congélateur, est posé dans une casserole. L'ensemble est placé sur une plaque chauffante électrique réglée à faible puissance. Suivons l'évolution de ce système :

- le bloc de glace fond progressivement. Si nous agitions en permanence l'eau liquide issue de la fusion, et mesurons la température au moyen d'un thermomètre, nous constatons que celle-ci reste sensiblement égale à 0 °C, tant qu'il reste de la glace ;
- dès que la glace a totalement fondu, la température de l'eau augmente régulièrement. Des courants ascendants et descendants se développent dans l'eau : l'homogénéisation du liquide se fait par convection, sans intervention extérieure (*doc. 6*) ;
- lorsque la température atteint 100 °C, l'eau entre en ébullition et se vaporise. La température mesurée reste sensiblement égale à 100 °C jusqu'à la disparition totale de l'eau liquide de la casserole.



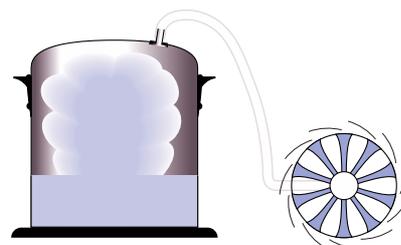
**Doc. 6.** Casserole sur plaque chauffante. Les ellipses représentent les courants de convection.

### 2.2. Machine à vapeur rudimentaire

Remplaçons la casserole par un autocuiseur en adaptant un petit tuyau à la soupape. Lorsque l'eau est en ébullition, un jet de vapeur sort par le tuyau et peut entraîner un mécanisme, comme un petit moulin par exemple (*doc. 7*).

### 2.3. Compression d'un gaz

En gonflant une chambre à air de bicyclette, nous constatons un échauffement du corps de la pompe. Ce phénomène très général se produit chaque fois que l'on comprime rapidement un gaz. Par exemple, dans un cylindre de moteur diesel, l'air est comprimé et atteint une température suffisante pour enflammer le carburant lors de son injection.



**Doc. 7.** Autocuiseur sur plaque chauffante. La vapeur qui s'échappe entraîne le mécanisme d'un petit moulin.

### 2.4. Conclusions

La plaque chauffante n'exerce aucune force sur la casserole, mais elle transfère à l'eau « quelque chose » d'immatériel, qui a la propriété de modifier son état physique (fusion, puis évaporation) et sa température. Nous appellerons ce « quelque chose » transfert thermique, et nous l'interpréterons comme un transfert d'énergie dû à des actions invisibles (car microscopiques) à notre échelle.

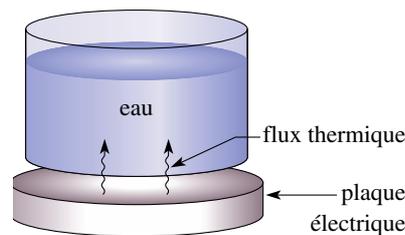
Ce transfert thermique se produit sans déplacement de matière à l'intérieur du métal de la casserole (conduction) puis par des mouvements de l'eau (convection).

Le transfert thermique de la plaque chauffante vers l'eau (doc. 8) peut provoquer une élévation de température, mais aussi un changement d'état : la fusion ou l'ébullition à température constante.

La puissance cédée par le jet de vapeur au moulin (doc. 7) correspond à une conversion d'énergie thermique en énergie mécanique. La puissance mécanique fournie au moulin ne représente qu'une faible partie de la puissance électrique dépensée pour le chauffage. Notre machine à vapeur est, certes, rudimentaire, mais la conclusion reste vraie pour des machines perfectionnées.

La troisième expérience montre qu'une transformation mécanique (ici une compression) peut s'accompagner d'une variation de température du système.

L'enjeu de la thermodynamique est de quantifier ce transfert thermique et de trouver les liens entre le transfert thermique et les variations des grandeurs caractéristiques du système étudié.



**Doc. 8.** Il existe un flux thermique de la plaque vers l'eau.

## 3 Systèmes thermodynamiques

La thermodynamique permet d'étudier de façon générale les systèmes matériels macroscopiques et leur évolution. Elle permet de traiter de problèmes de mécanique ou d'électromagnétisme où la température est une grandeur significative du système étudié.

En thermodynamique, la matière est considérée à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire sans référence à sa structure moléculaire. Comme nous le verrons, parler de la température d'un atome isolé ou de transfert thermique entre particules élémentaires n'a aucun sens.

Expérimentalement, les physiciens ont remarqué que la description à notre échelle macroscopique d'un système de  $10^{23}$  particules (ordre de grandeur d'une mole de particules) ne nécessite qu'un petit nombre de paramètres, dont un, associé à la notion intuitive de « température ».

Les grandeurs purement thermodynamiques, comme la température, peuvent recevoir une interprétation statistique si on se place au niveau microscopique, c'est-à-dire à celui des particules.

La justification théorique de ce qui précède a été réalisée entre la fin du XIX<sup>e</sup> et au XX<sup>e</sup> siècles lors du développement de la thermodynamique statistique en particulier par Boltzmann.

### 3.1. Les niveaux d'observation

#### 3.1.1. le niveau moléculaire ou microscopique

Nous pouvons considérer un système matériel comme un ensemble de particules en interaction (le terme de particule désigne ici tout constituant élémentaire :

atome, ion ou molécule). Il est impossible de calculer l'évolution de chaque particule individuellement par l'application des lois de la mécanique :

- leur nombre est tel que la résolution du système d'équations différentielles est impossible en pratique, même par des méthodes d'approximation numérique utilisant les plus gros ordinateurs ;
- l'interaction entre particules n'est modélisée que de façon approchée.

À supposer que les deux écueils précédents soient surmontés, l'étude mathématique des équations différentielles de la mécanique montre que les solutions sont de nature chaotique : les solutions obtenues à partir de deux configurations initiales infiniment voisines deviennent très différentes au cours du temps. Or, il subsiste toujours une certaine indétermination sur les positions et les vitesses initiales.

Cette structure chaotique se rencontre même avec des systèmes mécaniques simples : deux boules de billard lancées du même point, avec des vitesses très légèrement différentes, ont, après un petit nombre de rebonds, des trajectoires sans aucune corrélation (*doc. 9*).

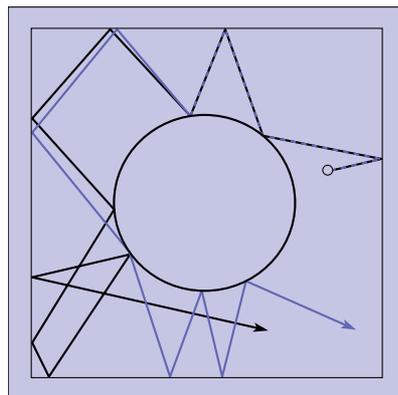
### 3.1.2. Le niveau thermodynamique ou macroscopique

À l'échelle de nos observations, le caractère moléculaire de la matière nous échappe. Il a fallu attendre le XX<sup>e</sup> siècle pour que ce caractère soit reconnu de façon unanime.

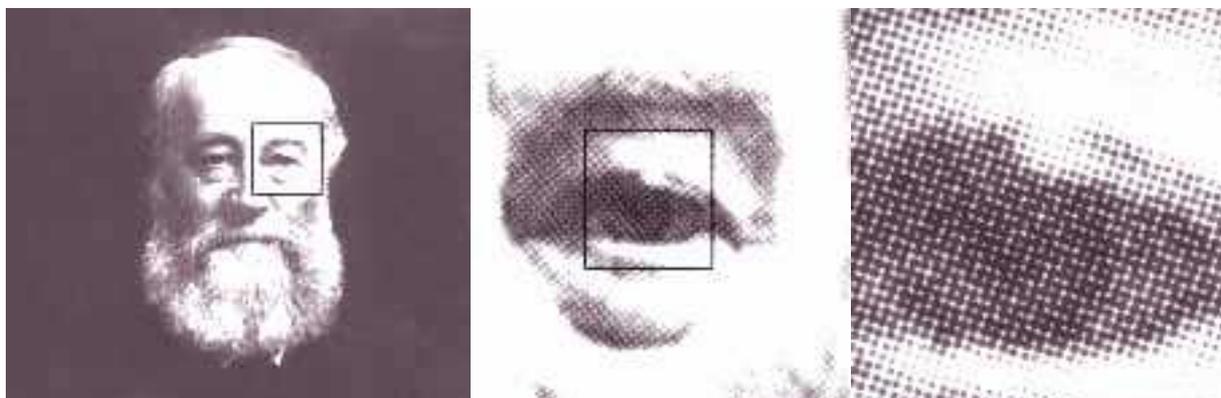
Les propriétés de la matière se manifestent par des grandeurs qui nous semblent mesurables en tout point et continues : masse volumique, température, pression, etc.

Le lien entre les grandeurs thermodynamiques, définies à l'échelle macroscopique, et les grandeurs mécaniques, discontinues et définies à l'échelle moléculaire, est de nature statistique.

Nous pouvons illustrer ce lien entre les niveaux d'observation par une analogie : une photographie est reproduite dans un journal au moyen d'un grand nombre de points noirs sur fond blanc ; les niveaux de gris étant rendus par la plus ou moins grande densité de points. De près, ou à la loupe, les points sont visibles et l'image apparaît discontinue. De loin, l'œil ne peut plus séparer les points, elle apparaît continue (*doc. 10*).



**Doc. 9.** Des trajectoires initialement très voisines divergent fortement après un petit nombre de rebonds.



**Doc. 10.**

### 3.1.3. Le niveau mésoscopique

Dans les conditions atmosphériques usuelles,  $1 \text{ m}^3$  de gaz contient environ  $3 \cdot 10^{25}$  molécules. Un cube d'arête  $1 \mu\text{m}$  en renferme donc  $3 \cdot 10^7$ . Un tel volume est petit vis-à-vis de nos instruments de mesure, mais contient suffisamment de molécules pour que les grandeurs thermodynamiques aient un sens. Ce niveau intermédiaire est appelé mésoscopique.

De la même manière,  $1 \text{ m}^3$  de nuage stellaire peut contenir de  $10^6$  à  $10^{13}$  molécules par mètre cube. Ceci représente un vide obtenu en laboratoire très poussé. Ce volume est petit à l'échelle de l'observation astronomique et contient lui aussi suffisamment de matière pour que les grandeurs thermodynamiques aient un sens.

Prenons l'exemple de la masse volumique  $\rho_m$  moyenne définie par  $\rho_m = \frac{\Delta m}{\Delta \tau}$ ,  $\Delta \tau$  représentant un volume centré sur le point d'étude et  $\Delta m$  la masse de cet élément de volume.

Si  $\Delta \tau$  est un volume microscopique,  $\rho_m$  est très grande au niveau des noyaux atomiques et nulle entre deux molécules. De plus, les molécules étant mobiles, deux mesures successives fournissent des résultats très différents.

Au niveau microscopique, la masse volumique moyenne **fluctue** de façon très importante en fonction du point et de l'instant d'étude.

Inversement, si  $\Delta \tau$  est un volume macroscopique (l'ensemble du système étudié, par exemple),  $\rho_m$  est constante et on ne tient plus compte des variations locales de densité, observables à notre échelle.

Il est donc nécessaire que  $\Delta \tau$  contienne un nombre suffisant de molécules pour que les variations aléatoires entre deux mesures soient négligeables, mais également qu'il soit suffisamment petit pour pouvoir considérer que la matière qu'il contient est répartie de façon homogène.

En général, les éléments de volume utilisés en thermodynamique dans une expression différentielle sont à l'échelle mésoscopique. Nous écrirons donc  $\rho = \frac{dm}{d\tau}$  en sous-entendant que  $d\tau$  est un volume de dimension mésoscopique.

Comment choisir l'échelle mésoscopique pour définir la masse volumique ?

Une étude statistique analogue à celle effectuée en Terminale sur la désintégration d'un échantillon radioactif aboutit au résultat suivant : les mesures successives de la masse volumique moyenne du volume  $d\tau$  donnent une moyenne statistique avec un écart relatif d'autant plus faible que le nombre moyen de particules dans le volume  $d\tau$  est important.

Un volume contenant  $10^6$  molécules correspond sensiblement à ces conditions.

## Application 1

### Définition de l'échelle mésoscopique pour un système simple

*(Cette application fait appel au cours de probabilités en mathématiques et présente des analogies avec l'étude de la radioactivité correspondant au programme de Terminale).*

*Considérons un ensemble de  $N$  molécules de gaz qui*

*se répartissent entre deux récipients de même taille qui communiquent. Ceci correspond à « un système » à deux états, une molécule pouvant être dans le récipient (1) (état 1) ou dans le récipient (2) (état 2).*

*Du fait des chocs entre molécules et sur les parois, chaque molécule a la même probabilité de se trouver dans les deux récipients.*

Soit  $n$  le nombre de molécules présentes dans le récipient (1).

1) Déterminer la loi de probabilité  $p(n = k)$ .

Représenter  $p(n = k)$  pour  $N = 10$  et  $N = 1\,000$ .

2) Calculer la valeur moyenne  $\langle n \rangle$  ou espérance mathématique  $E(n)$ , la variance  $v(n)$  et l'écart type  $\sigma(n)$ .

3) On définit le taux de fluctuation de  $n$  par

$$\tau(n) = \frac{\sigma(n)}{\langle n \rangle}.$$

Peut-on mettre en évidence ces fluctuations :

- pour un système d'une centaine de molécules (niveau microscopique) ;

- pour un système d'un million de molécules (niveau mésoscopique) ;

- pour un système de  $10^{23}$  molécules (niveau macroscopique) ?

On donne :

$$\sum_{k=0}^N k C_N^k = N 2^{N-1} \text{ et } \sum_{k=0}^N k^2 C_N^k = N(N+1) 2^{N-2}$$

(avec le vocabulaire officiel des mathématiques).

1) Définissons l'univers  $\Omega$  correspondant à l'ensemble des événements  $\{N \text{ uplet de état (1), état (2)}\}$  donc  $\text{card}(\Omega) = 2^N$ .

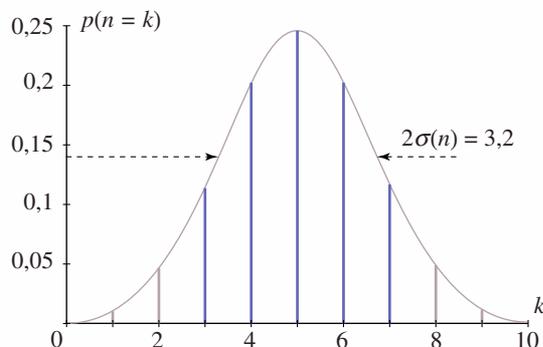
Soit l'événement  $A_k = (n = k) = \{\omega \in \Omega / n = k\}$ .

Le cardinal de cet événement est  $C_N^k$  car il correspond au choix de  $k$  objets non discernables parmi  $N$ .

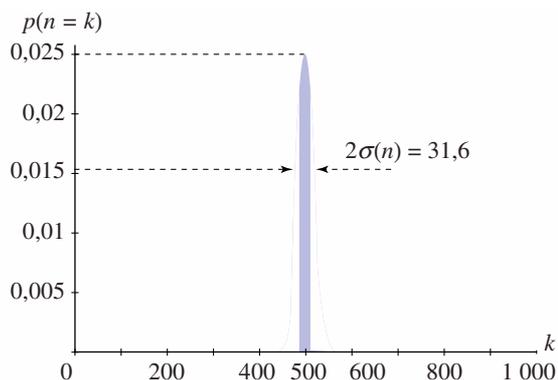
La probabilité  $p(n = k)$  est donnée par :

$$p(n = k) = \frac{\text{card}(A_k)}{\text{card}(\Omega)} = \frac{C_N^k}{2^N}.$$

Cette loi de probabilité est de type binomiale.



**Doc. 11.** Répartition des probabilités  $p(n = k)$  pour  $N = 10$ . L'écart type  $\sigma(n)$  vaut 1,6. La somme des probabilités correspondant aux barres bleues est supérieure à 0,9.



**Doc. 12.** Répartition des probabilités  $p(n = k)$  pour  $N = 1\,000$ . La somme des probabilités de la zone colorée en bleu comprise entre  $\langle n \rangle - \sigma(n)$  et  $\langle n \rangle + \sigma(n)$  est voisine de 0,7.

$$2) E(n) = \sum_{k=0}^N k p(n = k) = \frac{1}{2^N} \sum_{k=0}^N k C_N^k = \frac{N}{2}.$$

En moyenne, il y a autant de molécules dans chacun des compartiments.

La variance est donnée par :

$$v(n) = E(n^2) - E^2(n).$$

$$\begin{aligned} E(n^2) &= \frac{1}{2^N} \sum_{k=0}^N k^2 C_N^k \\ &= \frac{N(N+1)}{4} \end{aligned}$$

donc :

$$v(n) = \frac{N(N+1)}{4} - \left(\frac{N}{2}\right)^2 = \frac{N}{4}$$

et l'écart type :

$$\sigma(n) = \sqrt{v(n)} = \frac{\sqrt{N}}{2}.$$

3) Le taux de fluctuation est donc  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ . Il représente

la fluctuation relative du nombre de molécules dans un compartiment.

- Pour un système microscopique  $\tau(n) = 0,1$ .

Le résultat d'un grand nombre de mesures mettra en évidence des fluctuations importantes. Ce système ne peut pas être décrit correctement par la thermodynamique.

- Pour un système mésoscopique  $\tau(n) = 10^{-3}$ .

Les résultats d'un grand nombre de mesures varient suffisamment peu pour décrire ce système par la thermodynamique.

- Pour le système macroscopique  $\tau(n) \approx 3 \cdot 10^{-12}$ .

Il est impossible de mettre en évidence, par une expérience, les fluctuations du nombre de molécules dans un des compartiments.

### 3.2. Équilibre thermodynamique

Considérons un système constitué de  $N$  molécules identiques enfermées dans un récipient immobile et isolé du monde extérieur. Il est possible de montrer par des raisonnements statistiques et de vérifier expérimentalement que, quelles que soient les conditions initiales, le système tend à s'uniformiser. La répartition des positions et des vitesses des différentes molécules reste aléatoire, mais les grandeurs statistiques définies à l'échelle mésoscopique évoluent pour prendre la même valeur en tout point. Lorsque cette uniformisation est réalisée, le système est en équilibre thermodynamique interne.

**Dans un système thermodynamique à l'équilibre, les différentes grandeurs définies à l'échelle mésoscopique sont uniformes.**

### 3.3. Température

#### 3.3.1. Mise en évidence

La notion intuitive de température découle de la sensation de chaud et de froid. Cette sensation tactile liée au transfert thermique entre l'objet et la peau est fortement subjective, mais il est possible de relier la température d'un objet, grandeur « invisible », à une grandeur « visible » et mesurable : un thermomètre classique à dilatation de liquide (alcool coloré ou mercure) indique sa température.

La température est en fait une grandeur universelle qui peut être définie indépendamment de l'objet macroscopique étudié.

#### 3.3.2. Équilibre thermique

La définition intuitive de la température est basée sur l'expérience suivante : Prenons deux objets l'un étant « plus chaud » que l'autre, et plaçons-les en contact thermique en les isolant du milieu extérieur. Après une période transitoire où le corps le plus chaud refroidit et le corps le plus froid se réchauffe, il n'y a plus d'échange thermique entre les deux objets.

Pour mesurer ce caractère plus chaud, nous définissons une échelle de température vérifiant deux conditions quand deux corps sont en contact thermique :

1) le transfert thermique s'effectue de l'objet dont la température est la plus grande vers le corps dont la température est la plus petite ;

2) après une phase transitoire, les deux corps atteignent la même température. Nous constatons que les propriétés de dilatation du mercure ou de l'alcool permettent de définir une échelle de température et de réaliser des thermomètres.

La théorie de la mécanique statistique permet de définir pour tous les systèmes matériels, homogènes ou non, une grandeur appelée température thermodynamique définie en tout point.

Cette température est la traduction macroscopique de l'énergie d'agitation thermique des molécules. Nous mettrons en évidence cet aspect avec l'étude des gaz du *chapitre 2*.

Elle a la propriété de s'uniformiser lorsque le système évolue sans intervention extérieure. L'équilibre thermique est atteint lorsque la température a la même valeur en tout point.

**Il existe, pour tout système macroscopique, une grandeur appelée *température* qui, en l'absence d'intervention extérieure, tend à prendre la même valeur pour tous les corps en contact, quels que soient leur nature chimique et leur état physique.**

### 3.4. Grandeurs thermodynamiques

#### 3.4.1. État macroscopique d'un système. Équation d'état

Considérons deux ballons identiques, remplis de la même quantité d'un même gaz, à la même température. Ces deux systèmes ont les mêmes propriétés, et toutes les expériences menées avec l'un ou l'autre fourniront les mêmes résultats. D'un point de vue macroscopique, ils sont dans le même état.

**L'état d'un système est défini par l'ensemble de ses caractéristiques à l'échelle macroscopique.**

Cependant, les molécules n'occupent pas, dans les deux ballons, des positions similaires et leurs vitesses ne sont pas égales. À un état macroscopique (ou macro-état), correspond un très grand nombre d'états microscopiques (ou microétats).

La description d'un microétat nécessiterait une quantité énorme d'informations (la position et la vitesse de chacune des molécules). En revanche, l'état macroscopique est déterminé par un petit nombre de données. Ainsi, deux paramètres (le volume et la température, par exemple) suffisent à déterminer l'état d'une quantité déterminée de gaz.

Ces grandeurs sont nommées aussi « paramètres d'état » ou « variables d'état ».

**Les grandeurs caractéristiques de l'état thermodynamique d'un système sont liées par une relation appelée équation d'état du système.**

Ainsi, pour un nombre de moles  $n$  donné d'un fluide, la pression  $P$ , le volume  $V$  et la température  $T$  sont liés par une relation qui peut s'écrire :

$$f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0.$$

L'équation d'état d'un gaz parfait vue en classe de Seconde s'écrit  $PV = nRT$ .

#### 3.4.2. Grandeurs extensives et intensives

Les grandeurs thermodynamiques relatives à un système matériel se classent en deux catégories : les grandeurs extensives et les grandeurs intensives.

**Les grandeurs extensives sont relatives au système entier et additives lors de la réunion de deux systèmes.**

La masse est une grandeur extensive : la masse de ce livre est la somme des masses de chacune de ses pages et de sa couverture.

Le volume, la quantité de matière (exprimée en mole ou en kilogramme), la charge électrique, la quantité de mouvement sont également des grandeurs extensives. Nous verrons d'autres grandeurs extensives plus spécifiquement thermodynamiques. Les grandeurs intensives, définies en un point, sont indépendantes de la quantité de matière.

La masse volumique est une grandeur intensive :  $\rho(M)$ , masse volumique en un point  $M$  est telle que  $\rho(M) = \frac{dm}{d\tau}$ .

La valeur de  $\rho(M)$  ne dépend pas de l'élément de matière de masse  $dm$  et de volume  $d\tau$ , pourvu qu'il soit au voisinage de  $M$  et qu'il reste à l'échelle mésoscopique.

La température et la pression sont d'autres exemples de grandeurs intensives.

La température et la masse volumique de l'air sont définies en tout point de la pièce où vous vous trouvez, mais, en toute rigueur, varient d'un point à l'autre : proximité d'une fenêtre, d'un radiateur. Parler de la température de la pièce relève donc de l'abus de langage.

Retenons que les grandeurs intensives sont définies localement (en un point), et que l'on ne peut les affecter à un système que si elles sont identiques en tout point de celui-ci. Si toutes les grandeurs intensives possèdent cette propriété, le système est homogène.

Les grandeurs intensives ne sont évidemment pas additives : la température d'un appartement n'est pas, pour autant que l'on puisse la définir, égale à la somme des températures des différentes pièces !

**Les grandeurs intensives prennent une valeur uniforme en tout point d'un système à l'équilibre thermodynamique.**

### CQFR

#### ● NIVEAUX D'OBSERVATION

Il existe trois niveaux d'observation :

- le niveau moléculaire ou microscopique,
- le niveau thermodynamique ou macroscopique,
- le niveau mésoscopique.

#### ● ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE :

*Dans un système thermodynamique à l'équilibre, les différentes grandeurs définies à l'échelle mésoscopique sont uniformes.*

#### ● ÉQUILIBRE THERMIQUE :

Il existe, pour tout système macroscopique, une grandeur appelée *température* qui, en l'absence d'intervention extérieure, tend à prendre la même valeur pour tous les corps en contact, quels que soient leur nature chimique et leur état physique.

#### ● ÉQUATION D'ÉTAT

Les grandeurs caractéristiques de l'état thermodynamique d'un système sont liées par une relation appelée équation d'état du système.

#### ● GRANDEURS INTENSIVES ET EXTENSIVES

Les grandeurs extensives sont relatives au système entier et additives lors de la réunion de deux systèmes. Les grandeurs intensives prennent une valeur uniforme en tout point d'un système à l'équilibre thermodynamique.

# Systemes gazeux

# 2

## Introduction

*Dès le XVII<sup>e</sup> siècle les physiciens s'intéressent aux propriétés des gaz : les travaux de Robert Boyle (1626-1691) et d'Edmé Mariotte (1620-1684) conduisent à la loi sur la constante du produit pression  $\times$  volume d'un gaz à température constante. Elle est complétée à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle et au début du XIX<sup>e</sup> siècle par celle de Jacques Charles (1746-1823) et Joseph-Louis Gay-Lussac (1778-1850), puis par celle d'Avogadro (1776-1856). Ces approches expérimentales des propriétés thermoélastiques des gaz permettent alors de construire différents modèles empiriques.*

*Des travaux plus récents, datant de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, abordent l'étude des gaz de manière statistique : « un système thermodynamique peut être décrit au travers du comportement moyen des particules qui le constituent ». On peut alors élaborer des modèles théoriques d'étude pour les gaz.*

*Ce chapitre s'intéresse à ces deux points de vue :*

- *par la construction d'un modèle statistique simple du gaz : le gaz parfait monoatomique, que nous généraliserons aux gaz parfaits polyatomiques ;*
- *par l'étude des propriétés des gaz réels et de leur écart à l'idéalité.*

## O B J E C T I F S

- Description de l'état gazeux.
- Modèle du gaz parfait monoatomique.
- Gaz parfait, gaz réels : équation d'état, énergie interne.

## P R É R E Q U I S

- Relation fondamentale de la dynamique.
- Énergie mécanique d'un système de points.
- Grandeurs thermodynamiques, température, équations d'état.

## L'état gazeux

### 1.1. Forces intermoléculaires

Les molécules d'un fluide (liquide ou gaz) ont une dimension de l'ordre de  $10^{-10}$  m.

Elles exercent l'une sur l'autre des forces d'interactions attractives à moyenne distance, et répulsives à courte distance.

Les forces attractives, de nature électriques, ont un rayon d'action de l'ordre du nanomètre. Étant donné l'ordre de grandeur des distances intermoléculaires (cf. Application 1), on peut comprendre qu'elles assurent la cohésion des molécules d'un liquide, mais que leur influence est faible dans un gaz.

## Application 1

Déterminer un ordre de grandeur pour la distance moyenne entre deux molécules :

a) pour un gaz dans les conditions atmosphériques usuelles, la densité moléculaire étant de l'ordre de  $2,7 \cdot 10^{25}$  molécules par  $\text{m}^3$  ;

b) pour l'eau liquide.

Le résultat recherché étant un ordre de grandeur et non une valeur exacte, on peut simplifier le problème en supposant que les molécules occupent les centres d'un empilement régulier de cubes.

a) Il y a donc autant de cubes que de molécules.

La distance moyenne  $d$  cherchée est de l'ordre de grandeur de l'arête du cube (doc. 1) :

$$1 \text{ m}^3 \approx 2,7 \cdot 10^{25} d^3, \text{ soit } d \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ m.}$$

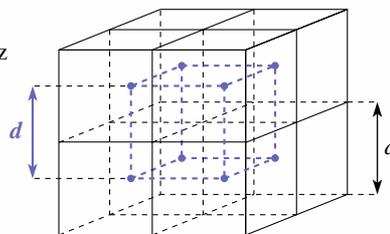
Pour un certain nombre de gaz, comme  $\text{H}_2$  ou  $\text{O}_2$ , cette distance moyenne est suffisante pour pouvoir

négliger, avec une bonne approximation, les forces attractives.

b) la masse molaire de l'eau égale à  $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et sa masse volumique à  $1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , soit  $3,3 \cdot 10^{28}$  molécules par unité de volume. La distance intermoléculaire est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-10}$  m.

Ici, les forces attractives ne sont pas négligeables et jouent un rôle considérable dans le comportement de l'eau liquide (solubilité, mouillabilité, etc.).

• atome de gaz



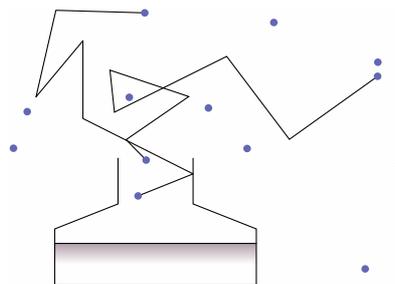
Doc. 1.

### 1.2. Agitation moléculaire

L'agitation moléculaire, ou agitation thermique, est un phénomène général qui concerne tous les états de la matière :

- les molécules d'un solide sont animées de mouvements vibratoires autour de leurs positions moyennes ;

- les molécules de gaz se déplacent presque librement entre deux chocs et peuvent, après un grand nombre de collisions, se trouver au voisinage d'un point quelconque du volume disponible. Si on ouvre un flacon de parfum, une partie se vaporise ; les molécules se répandent dans la pièce et elles deviennent détectables à plusieurs mètres au bout de quelques secondes, après nombre de chocs sur les molécules qui constituent l'air (doc. 2).



Doc. 2. Les molécules de parfum se répandent dans l'atmosphère en subissant des chocs.

Dans les conditions usuelles, les vitesses moyennes d'agitation avoisinent quelques centaines de mètres par seconde, et une molécule subit environ  $10^8$  collisions par seconde.

### 1.3. Distribution des vitesses

#### 1.3.1. Décompositions du mouvement

Considérons le système  $\mathcal{S}$  de  $N$  molécules d'un gaz monoatomique de masse  $m$ . Notons  $\vec{v}(G)$  la vitesse du barycentre  $G$  de  $\mathcal{S}$  dans le référentiel  $\mathcal{R}$  du laboratoire,  $\vec{v}_i$  celle de la molécule  $i$  dans  $\mathcal{R}$ , et  $\vec{v}_i^* = \vec{v}_i - \vec{v}(G)$  la vitesse de cette molécule dans le référentiel barycentrique  $\mathcal{R}^*$ .

$\vec{v}(G)$  est la *vitesse d'ensemble*, perceptible à l'échelle macroscopique. C'est la vitesse d'écoulement du gaz dans un tuyau ou la vitesse du vent. Le gaz est « au repos » si cette vitesse est nulle.

$\vec{v}_i$  est la *vitesse d'agitation* de la molécule  $i$ .

#### 1.3.2. Chaos moléculaire

La vitesse d'ensemble d'un gaz au repos est nulle et aucune vitesse n'est mesurable directement. Les molécules sont animées de leur vitesse d'agitation qui évolue au gré des collisions. Cette agitation est désordonnée et la moyenne vectorielle des vitesses est nulle.

Nous admettons également qu'après un grand nombre de chocs les vitesses d'agitation se répartissent de façon *isotrope* ; cela signifie que toutes les directions sont équivalentes.

#### 1.3.3. Vitesse moyenne et vitesse quadratique

Les grandeurs moyennes sont toujours définies à l'échelle mésoscopique : le calcul s'effectue sur un volume de dimensions suffisamment grandes pour que le nombre de particules le composant soit grand mais restant petit à l'échelle d'observation.

La vitesse moyenne est la moyenne de la norme du vecteur vitesse :

$$v_m = \langle |\vec{v}| \rangle$$

où la valeur moyenne est définie sur un volume mésoscopique :

- soit par  $\langle |\vec{v}| \rangle = \frac{1}{N} \sum_i |\vec{v}_i|$  où  $N$  est le nombre de particules dans ce volume et  $\vec{v}_i$  la vitesse d'une particule ;
- soit par passage d'une somme discrète à une somme continue.

$\langle |\vec{v}| \rangle = \frac{1}{N} \int |\vec{v}| dN$  où  $dN$  est le nombre de particules dont la vitesse  $v = \langle |\vec{v}| \rangle$  est comprise entre  $v$  et  $v + dv$ .

La vitesse quadratique  $u$  (ou vitesse quadratique moyenne) est définie par :

$$u^2 = \langle |\vec{v}|^2 \rangle.$$

Ces deux grandeurs statistiques, homogènes à une vitesse, sont en général différentes mais de même ordre de grandeur. Il ne faut pas les confondre avec le vecteur vitesse moyenne qui est nul pour un gaz au repos.

# Application 2

## Vitesse moyenne et vitesse quadratique

La loi de Maxwell (que nous admettons) indique que pour un gaz en équilibre interne constitué de  $N$  molécules identiques, le nombre  $dN$  de molécules, dont la vitesse est comprise entre  $v$  et  $v + dv$  est donné par :

$$dN = Av^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv,$$

avec  $m$  = masse d'une molécule,  $T$  : température absolue,  $k_B$  : constante de Boltzmann et  $A$  : constante (à déterminer).

- 1) Déterminer la valeur de  $A$ .
- 2) Calculer la vitesse moyenne  $v_m$ , la vitesse quadratique  $u$  et le rapport entre ces deux valeurs dans le gaz.
- 3) Calculer numériquement les vitesses  $u$  et  $v_m$  à la température  $T = 300$  K, pour le dihydrogène et le diazote.

Données :

$$\text{Soit } I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx, \quad I_2 = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$I_3 = \frac{1}{4a^2} \quad \text{et} \quad I_4 = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M_{\text{N}_2} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1) Pour calculer  $A$ , il suffit d'écrire que le nombre total de molécules est  $N$ . Soit :

$$N = A \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = A \frac{k_B T}{2m} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$$

$$\text{Donc :} \quad A = \frac{4m}{2k_B T} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} N.$$

$$\begin{aligned} 2) \quad v_m &= \frac{A}{N} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \\ &= \frac{I_3}{I_2} = 2 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \end{aligned}$$

$$u^2 = \frac{A}{N} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \frac{I_4}{I_2} = \frac{3k_B T}{m},$$

$$\begin{aligned} \text{d'où :} \quad u &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} v_m \\ &= 1,09 v_m. \end{aligned}$$

### Conclusion

Le rapport entre  $u$  et  $v_m$  est une constante peu différente de 1. Il sera possible de confondre ces deux grandeurs dans des calculs approchés.

3) A.N. :

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}};$$

$$\begin{aligned} v_m &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} u \\ &= 0,921 u. \end{aligned}$$

	vitesse moyenne ( $v_m$ m . s <sup>-1</sup> )	vitesse quadratique moyenne $u$ (m . s <sup>-1</sup> )
<b>dihydrogène</b>	$1,78 \cdot 10^3$	$1,93 \cdot 10^3$
<b>diazote</b>	$0,47 \cdot 10^3$	$0,52 \cdot 10^3$

### Doc. 3.

Remarquons que ces vitesses de l'ordre de  $10^3$  m . s<sup>-1</sup>. C'est un ordre de grandeur à connaître.

## 1.4. Pression dans un gaz au repos

### 1.4.1. Propriétés élémentaires

Une capsule manométrique utilisée dans les baromètres à aiguille, par exemple, peut être modélisée de la façon suivante : un ressort est relié à une « surface d'épreuve » : plaque de surface  $S$  et de masse négligeable coulissant sans frottement à l'intérieur d'un cylindre (piston) (doc. 4).

L'écrasement du ressort permet de mesurer la force résultante exercée par le gaz sur la plaque.

En réalisant l'expérience au voisinage du même point d'un gaz et pour différentes orientations de la capsule manométrique, nous pouvons constater que la compression du ressort reste constante.

En modifiant la surface de la plaque, nous pouvons remarquer que la force exercée par le gaz est proportionnelle à la surface.

**Un gaz au repos exerce sur une paroi une force pressante, répulsive, normale à la paroi, proportionnelle à la surface.**

#### 1.4.2. Définition

Nous pouvons déplacer la capsule manométrique en tout point d'un fluide au repos et en déduire la valeur d'une grandeur scalaire en ce point, la pression, même si les forces pressantes ne s'exercent que sur les parois.

**Les forces exercées par un fluide au repos sur une paroi sont caractérisées par une grandeur scalaire, la pression, définie en tout point à l'échelle mésoscopique.**

**La force pressante qui serait exercée sur une surface d'épreuve placée en  $M$  de surface  $dS$  et de vecteur normal à la surface  $\vec{n}$  orienté du fluide vers la surface a pour expression  $d\vec{f} = P(M)dS\vec{n}$  où  $P(M)$  représente la pression au point  $M$ .**

Enfonçons une lame de couteau dans du miel ou dans de l'eau : il faut exercer une force non négligeable pour l'enfoncer dans le miel (fluide très visqueux) alors qu'il n'y a pratiquement aucun effort à exercer pour l'enfoncer dans l'eau.

La force exercée par le miel en mouvement relatif par rapport à la lame n'est pas perpendiculaire à celle-ci.

**Si le fluide n'est pas au repos, la force exercée sur un élément de surface possède en général une composante tangente à la surface liée à la viscosité du fluide. La pression est alors reliée à la composante normale de cette force.**

**L'unité légale de pression est le pascal (symbole : Pa ; 1 Pa = 1 N · m<sup>-2</sup>).**

Cette unité est petite en regard de la pression atmosphérique moyenne. Aussi utilise-t-on couramment le bar (symbole : bar ; 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa).

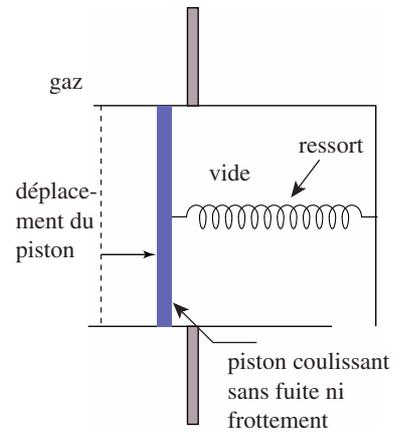
#### 1.4.3. Interprétation microscopique

Faisons une analogie entre des molécules de gaz et des gravillons.

Si nous faisons tomber un petit caillou d'une hauteur fixée sur le dos de la main, nous ressentons une force brève sur la peau correspondant au choc du caillou.

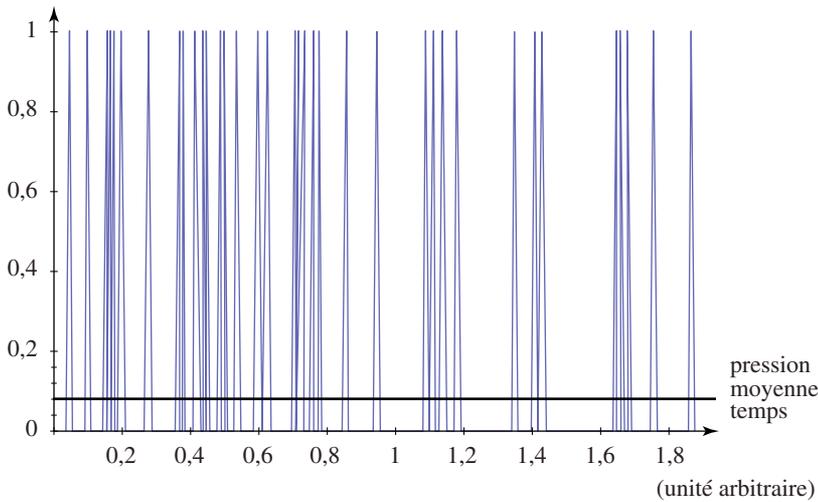
Si nous faisons couler des gravillons de cette même hauteur sur la main, nous ne ressentons plus chaque choc mais une force constante qu'il faut contrer en tendant les muscles.

Cette « force » est due à la variation de quantité de mouvement des cailloux lors de leur choc avec la main (doc. 5).



**Doc. 4.** Principe du manomètre : la compression du ressort est proportionnelle à la pression.

« pression sur la main »  
(unité arbitraire)



De la même façon, la force de pression sur une paroi idéale est due aux interactions répulsives à courte distance entre les molécules du fluide et la paroi que sont les chocs.

Il faut tout de même remarquer que la présence de la paroi modifie les vitesses des molécules proches de celle-ci. Nous évoquerons ce problème au § 3.

## 2 Le gaz parfait monoatomique

### 2.1. Mouvement des molécules

Les molécules monoatomiques sont les plus simples à étudier car elles se comportent comme des particules ponctuelles. Leur mouvement se limite donc à un mouvement de translation et leur énergie cinétique est  $\mathcal{E}_K = \frac{1}{2}mv^2$ .

Comme exemples de gaz monoatomiques, citons les éléments de la famille des gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr) et les vapeurs métalliques.

Les molécules polyatomiques ont un mouvement plus complexe qui se décompose en une translation de leur barycentre et des mouvements de vibration et de rotation dans le référentiel barycentrique.

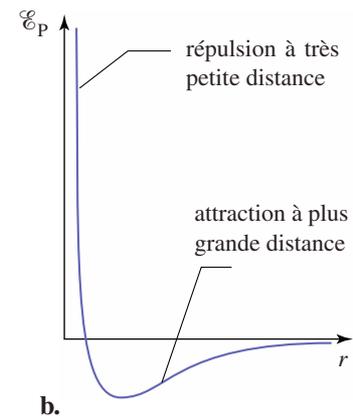
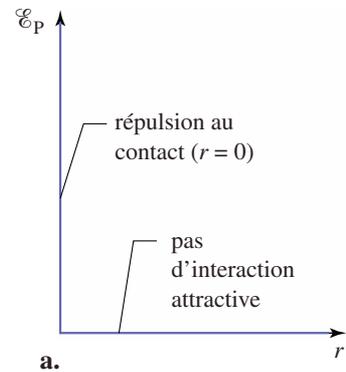
### 2.2. Le gaz parfait

Les forces attractives entre molécules sont caractérisées par une portée de quelques nanomètres.

Lorsque la densité moléculaire est faible, le nombre de molécules suffisamment proches pour être en interaction est donc faible. Le gaz parfait correspond au cas limite où il est possible de négliger les forces attractives.

Un gaz est dit parfait si les actions mécaniques exercées sur les molécules sont assimilables à des chocs (interactions infiniment brèves qui ne s'exercent qu'à l'occasion de leur contact) (doc. 6).

◀ **Doc. 5.** Chaque choc de caillou induit une « pression » brève sur la main. Les chocs se produisent à des instants aléatoires et donnent une « pression moyenne » sur la main car les chocs sont trop proches pour pouvoir être ressentis séparément.



**Doc. 6.** Énergie potentielle d'interaction  $\mathcal{E}_P$  en fonction de la distance intermoléculaire  $r$  : **a.** : gaz parfait **b.** : gaz réel.

Pour un gaz réel, l'ordre de grandeur de la distance d'interaction répulsive est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-10}$  m, celle d'interaction attractive 10 fois plus grande.

## 2.3. Pression cinétique du gaz parfait monoatomique

### 2.3.1. Hypothèses du modèle

- Les molécules sont assimilables à des points matériels.
- Le gaz est au repos : la vitesse des molécules se réduit à la vitesse d'agitation pour laquelle toutes les directions sont équivalentes (*isotropie*).
- Le gaz est en équilibre thermodynamique interne. Les grandeurs statistiques ont partout la même valeur, y compris au voisinage des parois (*homogénéité*).
- La vitesse des molécules n'est pas modifiée par la présence de la paroi, sauf lors des chocs.

### 2.3.2. Calcul de la pression

Faisons d'abord un raisonnement « dimensionnel » c'est-à-dire en comparant les unités avec lesquelles nous exprimons les grandeurs intervenant dans l'expression de la pression.

La pression est une force par unité de surface et s'exprime en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ .

Elle ne dépend que de la vitesse quadratique moyenne des molécules  $u$  (en  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), de leur densité moléculaire  $n^*$  (nombre de molécules par unité de volume en  $\text{m}^{-3}$ ) et de leur masse  $m$  (en  $\text{kg}$ ). Elle s'écrit donc  $P = An^* \alpha m \beta u^\gamma$  où  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont des constantes sans dimension (nombres) à déterminer.

La seule solution possible homogène à une pression vérifie  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1$  et  $\gamma = 2$ . La constante  $A$  reste à déterminer.

L'expression exacte est  $P = \frac{1}{3} n^* m u^2$ .

## Application 3

### Estimation du nombre de chocs sur une paroi

Soit un gaz parfait monoatomique constitué de  $n^*$  particules de masse  $m$  par unité de volume.

Soit un élément de surface de paroi  $dS$  orthogonal à l'axe des  $z$ .

1) Soit  $n_{\vec{v}}$  le nombre de particules de vitesse  $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$  par unité de volume.

Calculer le nombre  $dN_{\vec{v}}$  de particules de vitesse  $\vec{v}$  arrivant sur l'élément de surface  $dS$  pendant le temps  $\delta t$ .

2) En déduire le nombre de chocs par unité de temps et de surface de paroi en fonction de  $\langle |v_z| \rangle$  et du nombre moyen de particules par unité de volume  $n^*$ .

3) La répartition des vitesses étant isotrope, on montre que  $\langle |v_z| \rangle = \frac{v_m}{2}$ .

En utilisant les valeurs numériques de l'Application 2 (loi de vitesses de Maxwell), calculer le nombre de chocs que subit une surface de  $1 \text{ mm}^2$  par seconde dans le cas du dihydrogène et du diazote avec  $n^* = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ .

4) On peut définir un temps caractéristique à l'échelle mésoscopique : l'intervalle de temps séparant deux chocs sur une paroi dont les dimensions correspondent à la longueur caractérisant l'échelle mésoscopique. Calculer ce temps en prenant pour longueur caractéristique  $1 \mu\text{m}$  avec les valeurs numériques précédentes.

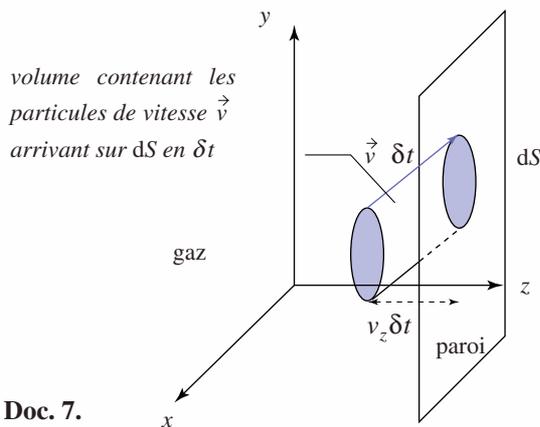
1) Les particules doivent atteindre la paroi pendant le temps  $\delta t$ . Leur mouvement est rectiligne (en ne tenant pas compte des chocs entre molécules). Elles sont donc initialement dans le cylindre délimité par la surface  $\delta S$  et de génératrice  $\vec{v} \delta t$  à condition que  $v_z > 0$  (doc. 7).

Le volume d'un cylindre est :  
le produit hauteur  $\times$  surface de base soit  $dV = v_z \delta t dS$ .  
D'où  $dN_{\vec{v}} = n_{\vec{v}} v_z \delta t dS$  avec  $v_z > 0$ .

2) La définition de la valeur moyenne de  $|v_z|$  est :

$$\langle |v_z| \rangle = \frac{1}{N} \sum_i |v_{iz}| = \frac{1}{n^*} \sum_{\vec{v}} (n_{\vec{v}} |v_z|)$$

en prenant pour volume le volume unité.



Le nombre de chocs  $dN$  sur la surface  $dS$  pendant le temps  $\delta t$  est donc :

$$dN = \frac{1}{2} \sum (n_{\vec{v}} |v_z|) dS \delta t = \frac{n^* \langle |v_z| \rangle}{2} dS \delta t,$$

le facteur  $1/2$  vient du fait qu'il ne faut prendre en compte que les particules pour lesquelles  $v_z > 0$  et qu'il y a autant de particules avec  $v_z$  positif ou négatif. Le nombre de chocs par unité de temps et de surface est alors :

$$n_C = \frac{1}{2} n^* \langle |v_z| \rangle.$$

3) Dans le cadre de la répartition de Boltzmann,

$$n_C = \frac{1}{4} n^* v_m \quad \text{avec} \quad v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad \text{soit}$$

$$n_C = n^* \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}, \quad \text{avec } k_B \text{ constante de Boltzmann.}$$

Les valeurs numériques de l'Application 2 à 300 K, donnent :

	vitesse moyenne (m . s <sup>-1</sup> )	nombre de chocs par seconde sur 1 mm <sup>2</sup>
dihydrogène	1,78 . 10 <sup>3</sup>	1,20 . 10 <sup>22</sup>
diazote	0,47 . 10 <sup>3</sup>	0,32 . 10 <sup>22</sup>

4) Le nombre de chocs par unité de temps et pour une surface  $S$  est  $n_C S$ . L'intervalle de temps moyen séparant deux chocs est l'inverse de ce nombre soit  $\tau = \frac{1}{n_C S}$ .

Pour  $S = 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\tau_{\text{H}_2} = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ s}$  et  $\tau_{\text{N}_2} = 3,1 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ . Ces temps sont très faibles, on ne peut pas mettre en évidence le caractère discontinu des chocs à l'échelle mésoscopique.

Soit un gaz parfait monoatomique constitué de  $n^*$  particules de masse  $m$  par unité de volume. La pression résulte de l'effet des interactions moléculaires (chocs) sur la paroi.

### 2.3.2.1. Que se passe-t-il au niveau de la paroi ?

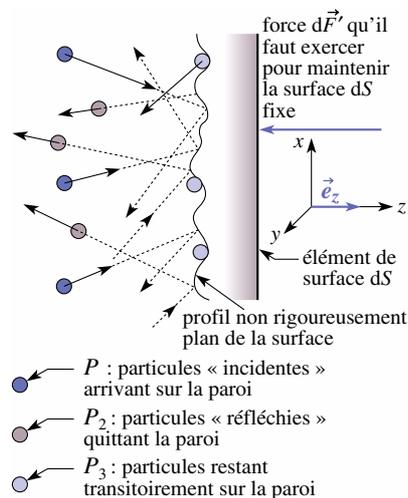
Nous ne pouvons pas calculer l'effet dû à chacune des particules.

En effet, pour un gaz, dans les conditions usuelles,  $n^* \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Le nombre de chocs par unité de temps sur l'élément de surface  $dS$  de la paroi est très élevé : pour une surface de  $1 \text{ mm}^2$  il avoisine  $10^{22} \text{ s}^{-1}$  (cf. Application 3).

De plus, au cours des interactions entre les particules et la paroi, des particules ( $P_1$ ) arrivent sur la paroi, d'autres en repartent ( $P_2$ ) et certaines restent transitoirement sur la paroi ( $P_3$ ) (doc. 8).

Sur une durée d'observation  $\delta t$  « suffisamment grande », il existe un équilibre entre le flux des particules « incidentes » et celui des particules « réfléchies ». Dans les conditions de l'Application 3, cette durée doit être très supérieure au temps caractéristique calculé. Un temps  $\delta t$  de l'ordre de 1 ns est suffisant, ce qui n'est pas contraignant.

Nous pouvons utiliser un raisonnement statistique pour évaluer l'effet moyen des particules sur la paroi : les particules arrivent (avec la vitesse  $\vec{v}$ ) et repartent (avec la vitesse  $\vec{v}'$ ) de manière aléatoire, aussi bien en norme, qu'en direction. Si la paroi est en équilibre thermique avec le gaz (même température), la répartition des vitesses en norme est identique pour les particules incidentes et réfléchies.



Doc. 8. Au cours des interactions entre les particules et la paroi (non rigoureusement plane), des particules ( $P_1$ ) arrivent sur la paroi, d'autres ( $P_2$ ) en repartent et certaines ( $P_3$ ) restent transitoirement (pendant un temps  $\tau$  très court) sur la paroi.

### 2.3.2.2. Principe de calcul de la pression

Lors de son interaction avec la paroi, chaque particule est soumise à une force très intense  $\vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particule}}$  très brève et très intense telle que :

$$\vec{p}' - \vec{p} = \int_{\substack{\text{durée} \\ \text{de l'interaction}}} \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particule}} dt'$$

d'après le principe fondamental de la dynamique avec  $\vec{p}$  et  $\vec{p}'$  les quantités de mouvement de la particule avant et après le choc.

Intéressons-nous à une surface  $dS$  de paroi et calculons la force moyenne exercée par les particules sur cette paroi pendant la durée  $\delta t$  à partir d'un instant  $t_0$ . Comme  $\delta t$  est grand devant la durée d'une interaction particule-paroi, cette force moyenne est définie par :

$$\begin{aligned} \delta \vec{f} &= \frac{1}{\delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \delta t} \vec{f}_{\text{particules} \rightarrow \text{paroi}} dt' = -\frac{1}{\delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \delta t} \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particules}} dt' \\ &= -\frac{1}{\delta t} \sum_{\text{particules}} \int_{t_0}^{t_0 + \delta t} \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particule}} dt'. \end{aligned}$$

Si  $\delta \vec{p}$  est la quantité de mouvement totale des particules arrivant pendant cette durée sur la paroi et  $\delta \vec{p}'$  la quantité de mouvement des particules quittant cette surface, nous obtenons :

$$\delta \vec{f} = -\frac{\delta \vec{p}' - \delta \vec{p}}{\delta t}.$$

La pression  $P$  est définie par :

$$Pd\vec{S}\vec{n} = -\frac{\delta \vec{p}' - \delta \vec{p}}{\delta t}$$

avec  $\delta \vec{p}$  quantité de mouvement des particules arrivant sur  $dS$  pendant  $\delta t$ ,  $\delta \vec{p}'$  quantité de mouvement des particules quittant  $dS$  pendant  $\delta t$ . La quantité  $\delta \vec{p} - \delta \vec{p}'$  représente le transfert de quantité de mouvement du gaz vers la paroi en  $\delta t$ .

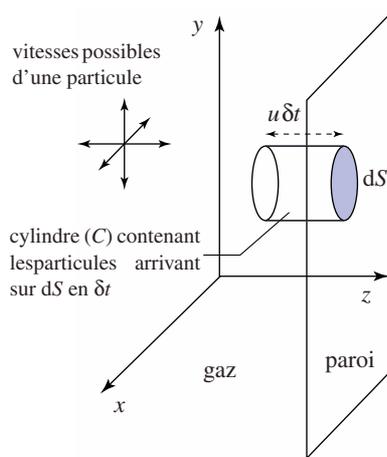
### 2.3.2.3. Calcul du transfert de quantité de mouvement à l'aide d'un modèle élémentaire

Prenons un élément de surface  $dS$  orthogonal à l'axe des  $z$  (doc. 9).

Supposons que toutes les particules ont la même vitesse dans le gaz égale à la vitesse quadratique moyenne  $u$ .

De plus ces particules sont astreintes à se déplacer uniquement sur chacune des trois directions  $x$ ,  $y$ , ou  $z$  dans un sens ou dans l'autre de façon équiprobable, c'est-à-dire que leur vitesse vaut  $\pm u\vec{e}_x$ ,  $\pm u\vec{e}_y$  ou  $\pm u\vec{e}_z$ .

Pendant la durée  $\delta t$ , seules les particules contenues dans le cylindre (C) et dont la vitesse est dirigée selon l'axe des  $z$  croissants atteindront la paroi. Avec le modèle choisi, ceci représente le sixième des molécules de ce cylindre : un tiers des molécules se déplace selon ( $Oz$ ) et la moitié de celles-ci selon l'axe des  $z$  croissants.



Doc 9. Modèle simplifié pour le calcul de la pression.

Leur nombre est de :

$$\frac{1}{6}n^*V_{\text{cylindre}} = \frac{1}{6}n^*dSu\delta t.$$

Chacune a une quantité de mouvement  $\vec{p} = mu\vec{e}_z$ .

Nous en déduisons :

$$\delta\vec{p} = \frac{1}{6}n^*dSu\delta t m u\vec{e}_z.$$

Pendant cette durée, le même nombre de particules quitte la paroi. La vitesse de ces particules ne peut être que  $-u\vec{e}_z$  car sinon elles resteraient sur la paroi.

Nous en déduisons :

$$\delta\vec{p}' = -\frac{1}{6}n^*dSu\delta t m u\vec{e}_z \quad \text{et} \quad \delta\vec{p} - \delta\vec{p}' = \frac{1}{3}n^*mu^2\vec{e}_z dS\delta t.$$

#### 2.3.2.4. Détermination de la pression

Un calcul plus précis semblable à celui de l'Application 4 donne effectivement

$$\text{le résultat } \delta\vec{p} - \delta\vec{p}' = \frac{1}{3}n^*mu^2\vec{e}_z dS\delta t.$$

Nous obtenons l'expression de la pression à l'aide de la formule  $\frac{\delta\vec{p} - \delta\vec{p}'}{\delta t}$  :

$$p = \frac{1}{3}n^*mu^2.$$

Cette expression faisant intervenir la vitesse quadratique moyenne des particules porte le nom de pression cinétique.

*Le modèle que nous venons de présenter est en accord avec l'expérience.*

Il est usuel, à l'échelle macroscopique, de dénombrer les moles et non les molécules. Une mole contient  $N_A$  molécules ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  : nombre d'Avogadro),  $n$  représentant la quantité de matière (exprimée en moles) contenue dans un volume  $V$ , et  $M$  la masse molaire :

$$M = N_A m \quad \text{et} \quad n^* = \frac{nN_A}{V}.$$

**La pression du gaz parfait monoatomique s'exprime en fonction de la vitesse quadratique moyenne  $u$ , de la masse  $m$  de chaque molécule et de la densité moléculaire  $n^*$  :**

$$p = \frac{1}{3}n^*mu^2 \quad \text{ou} \quad PV = \frac{1}{3}nMu^2.$$

Une grandeur unique (la pression), reliée à une grandeur statistique (la vitesse quadratique moyenne), permet donc de déterminer les actions mécaniques exercées par le gaz sur la paroi, sans qu'il soit nécessaire de connaître l'état mécanique de toutes les molécules de gaz. La relation trouvée repose sur une hypothèse d'isotropie des vitesses.

Cette hypothèse n'est vraie à tout instant (et non seulement en moyenne) que si les fluctuations sont négligeables, c'est-à-dire si le système gazeux considéré comporte un nombre suffisant de molécules et que l'étude soit effectuée à l'échelle mésoscopique.

# Application 4

## Calcul de la pression cinétique

Soit un gaz parfait monoatomique constitué de  $n^*$  particules de masse  $m$  par unité de volume.

Soit un élément de surface de paroi  $dS$  orthogonal à l'axe des  $z$ .

1) Soit  $n_{\vec{v}}$  le nombre de particules de vitesse  $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$  par unité de volume.

Calculer le nombre de particules de vitesse arrivant sur l'élément de surface  $dS$  pendant le temps  $\delta t$ .

En déduire la quantité de mouvement  $\delta \vec{p}_{\vec{v}}$  de ces particules.

2) Exprimer la quantité de mouvement totale  $\delta \vec{p}$  des molécules atteignant la surface  $dS$  pendant  $\delta t$  en fonction de  $\langle v_z \vec{v} \rangle_{v_z > 0}$  valeur moyenne de  $v_z \vec{v}$  pour les particules dont  $v_z$  est positif et de  $n^*$  nombre de particules par unité de volume.

3) Justifier les résultats suivants :

$$\langle v_x v_z \rangle_{v_z > 0} = \langle v_y v_z \rangle_{v_z > 0} = 0$$

pour les particules de vitesse  $v_z > 0$  et

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = 2 \langle v_z^2 \rangle_{v_z > 0} = \frac{u^2}{3}$$

où  $u$  est la vitesse quadratique moyenne.

Exprimer  $\delta \vec{p}$  en fonction de  $n^*$ ,  $m$ ,  $u$  et  $\vec{e}_z$ .

4) « Le gaz est en équilibre thermique avec les parois » : ceci a pour conséquence que la loi des vitesses des particules quittant la paroi est identique à celle des particules arrivant sur la paroi.

En déduire que  $\delta \vec{p}' = -\delta \vec{p}$  où  $\delta \vec{p}'$  est la quantité de mouvement des particules quittant la paroi pendant  $\delta t$ . Déterminer l'expression de la pression cinétique.

1) Par un raisonnement analogue à celui de l'Application 3, le nombre de particules de vitesse  $\vec{v}$  arrivant sur la surface  $dS$  en  $\delta t$  est :

$$dN_{\vec{v}} = n_{\vec{v}} v_z \delta t dS \text{ avec } v_z > 0.$$

La quantité de mouvement d'une particule est  $\vec{p} = m\vec{v}$  d'où :

$$\delta \vec{p}_{\vec{v}} = n_{\vec{v}} m v_z \vec{v} \delta t dS.$$

2) La quantité de mouvement totale des particules arrivant sur  $dS$  en  $\delta t$  est donc :

$$\delta \vec{p} = \sum \delta \vec{p}_{\vec{v}} = m \left( \sum n_{\vec{v}} v_z \vec{v} \right) \delta t dS$$

avec  $v_z > 0$ .

D'après la définition de la valeur moyenne :

$$\langle v_z \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i v_{iz} \vec{v}_i = \frac{1}{n^*} \sum_{\vec{v}} n_{\vec{v}} v_z \vec{v}$$

en travaillant sur l'unité de volume. D'où :

$$\delta \vec{p} = n^* m \langle v_z \vec{v} \rangle_{v_z > 0} dS \delta t$$

car seules les particules avec  $v_z > 0$  doivent être prises en compte.

3) La répartition des vitesses est isotrope, à toute particule de vitesse  $v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$  avec  $v_z > 0$  correspond une particule de vitesse  $-v_x \vec{e}_x - v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$ , les contributions de ces deux particules à  $\langle v_x v_z \rangle_{v_z > 0}$  ou  $\langle v_y v_z \rangle_{v_z > 0}$  s'annulent, donc :

$$\langle v_x v_z \rangle_{v_z > 0} = \langle v_y v_z \rangle_{v_z > 0} = 0$$

de même :

$$\langle v_z^2 \rangle_{v_z > 0} = \langle v_z^2 \rangle_{v_z < 0} = \frac{1}{2} \langle v_z^2 \rangle.$$

L'isotropie impose  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ .

Comme  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ , la vitesse quadratique moyenne  $u$  vérifie :

$$u^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \text{ d'où le résultat :}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = 2 \langle v_z^2 \rangle_{v_z > 0} = \frac{u^2}{3}.$$

D'après 2) :

$$\delta \vec{p} = n^* m \langle v_x v_z \vec{e}_x + v_y v_z \vec{e}_y + v_z^2 \vec{e}_z \rangle_{v_z > 0}$$

$$dS \delta t = \frac{1}{6} n^* m u^2 \vec{e}_z dS \delta t.$$

4) Le nombre de particules quittant la paroi pendant  $\delta t$  est égal à celui arrivant sur cette surface, la répartition des vitesses est identique au signe de  $v_z$  près. Nous en déduisons :

$$\delta \vec{p}' = -\frac{1}{6} n^* m u^2 \vec{e}_z dS \delta t.$$

En utilisant le résultat  $P d\vec{S} \vec{n} = \frac{\delta \vec{p} - \delta \vec{p}'}{\delta t}$  avec  $\vec{n} = \vec{e}_z$ ,

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

## 2.4. Température cinétique

### 2.4.1. Définition

La température cinétique  $T$  d'un gaz parfait monoatomique est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne moléculaire par la relation  $\langle \mathcal{E}_K \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ .

Comme  $\langle \mathcal{E}_K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m u^2$ ,  $T = \frac{m u^2}{3 k_B}$ .

$k_B$  est une constante universelle, appelée constante de Boltzmann. Si la température est exprimée en kelvin (*symbole* : K), unité légale de température,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . La température en un point est définie à partir d'un volume mésoscopique entourant ce point.

### 2.4.2. Équilibre thermique d'un système homogène

Vérifions que la température cinétique confirme les critères que nous avons énoncés au *chapitre 1* :

- le transfert thermique s'effectue de l'objet à la température la plus grande vers le corps à la température la plus petite ;
- après une phase transitoire, les deux corps atteignent la même température.

Considérons l'exemple d'un récipient contenant un mélange de deux gaz parfaits (1) et (2) monoatomiques de températures  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_1 > T_2$ . En raison de l'agitation et des chocs, l'ensemble tend à s'uniformiser. Les molécules se mélangent et échangent de l'énergie entre elles et avec les parois.

La densité moléculaire (nombre de molécules par unité de volume) de chaque gaz devient uniforme, le système est alors homogène.

Une étude statistique montre que l'énergie cinétique moléculaire moyenne tend vers une valeur unique pour les deux gaz :  $\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$  (*cf. exercice 5* pour une démonstration simplifiée).

Le système tend donc vers un état d'équilibre thermique, pour lequel les températures cinétiques de chaque gaz sont égales. Le gaz (1) de température la plus élevée a cédé de l'énergie au gaz (2) de température la plus faible.

Cette propriété justifie la définition de la température cinétique, grandeur indépendante du gaz à l'équilibre thermique.

La température, initialement définie à l'aide du thermomètre à mercure, peut ainsi être définie à partir du modèle du gaz parfait sans référence à un instrument de mesure.

## 2.5. Équation d'état

**La pression et la température cinétiques sont liées à la vitesse quadratique. En éliminant cette dernière nous obtenons, pour un gaz à l'équilibre thermodynamique, constitué de  $N$  molécules occupant un volume  $V$ , de pression  $P$  et de température  $T$  :  $PV = N k_B T$ .**

**Si  $n$  est la quantité de matière exprimée en moles, l'équation précédente devient :**

$$PV = n N_A k_B T \approx nRT$$

**en définissant la constante universelle  $R$  par  $R = N_A k_B$ , soit :**  
 $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Grâce à cette relation, la température cinétique du gaz parfait, initialement définie à partir d'une grandeur microscopique inaccessible à la mesure (la vitesse d'agitation), peut être mesurée à partir de la mesure du volume et de la pression du gaz parfait.

## 2.6. Énergie interne

### 2.6.1. Énergie cinétique des molécules

Le mouvement des molécules de vitesse  $\vec{v}_i$  se décompose en un mouvement d'ensemble à la vitesse du barycentre  $\vec{v}(G)$  et un mouvement d'agitation désordonné à la vitesse  $\vec{v}_i^*$  :  $\vec{v}_i = \vec{v}(G) + \vec{v}_i^*$ .

On montre en mécanique (théorème de Koenig) que l'énergie cinétique d'un système ( $S$ ) de  $N$  particules de masse  $m$  calculée dans le référentiel ( $\mathcal{R}$ ) se décompose de la façon suivante :

$$\mathcal{E}_K = \frac{1}{2}Nmv(G)^2 + \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2}mv_i^{*2} \right).$$

Le premier terme  $\frac{1}{2}Nmv(G)^2$  est l'énergie cinétique d'ensemble, ou énergie cinétique macroscopique. Elle est nulle pour un gaz au repos.

Le second terme  $\mathcal{E}_K^* = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2}mv_i^{*2} \right)$  est l'énergie cinétique barycentrique, ou énergie d'agitation.

### 2.6.2. Définition de l'énergie interne

L'énergie interne  $U$  d'un système ( $S$ ) est la somme de l'énergie cinétique d'agitation  $\mathcal{E}_K^*$  et de l'énergie potentielle d'interaction  $\mathcal{E}_{P_{\text{int}}}$  des molécules qui constituent ( $S$ )

$$U = \mathcal{E}_K^* + \mathcal{E}_{P_{\text{int}}}.$$

Pour le gaz parfait, les seules interactions entre molécules correspondent aux interactions à très courte distance lors des chocs. Le nombre de molécules en interaction est négligeable et l'énergie potentielle d'interaction peut être considérée comme une constante qui peut être prise arbitrairement nulle.

Pour le gaz parfait monoatomique, l'énergie interne se réduit donc à son énergie cinétique d'agitation :

$$U = \mathcal{E}_K^* = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2}mv_i^{*2} \right) = \frac{1}{2}Nmu^2$$

en introduisant la vitesse quadratique moyenne  $u$ .

### 2.6.3. Énergie interne et température

**L'énergie interne d'un système de  $N$  molécules de gaz parfait monoatomique est égale à l'énergie cinétique d'agitation. Elle est reliée à la vitesse quadratique moyenne et à la température cinétique par :**

$$U = \mathcal{E}_K^* = \frac{1}{2}Nmu^2 = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT \quad (n, \text{ quantité de matière exprimée en nombre de moles : } n = \frac{N}{N_A}).$$

**Cette énergie interne n'est fonction que de la température  $T$ .**

# 3 Gaz parfaits et gaz réels

## 3.1. Température absolue

### 3.1.1. Propriété des gaz aux faibles pressions

Dès le XVII<sup>e</sup> siècle, Boyle en Angleterre et Mariotte en France ont montré que, pour les gaz usuels et aux pressions ne dépassant pas quelques bars, le produit  $PV$  reste constant lorsque l'on comprime un gaz à température constante : une quantité donnée de gaz suit la loi de Boyle-Mariotte si le produit  $PV$  ne dépend que de la température.

Des études ultérieures plus précises, menées essentiellement au XIX<sup>e</sup> siècle ont montré que pour une même température le produit  $PV_m$  ( $V_m$  : volume molaire) tend vers une limite commune indépendante de la nature du gaz lorsque la pression tend vers 0 (*doc.* 10).

La limite pour les faibles pressions des gaz réels correspond au modèle idéalisé du gaz parfait.

Pour qu'un gaz soit parfait, il est nécessaire que le produit  $PV_m$  soit indépendant de sa nature chimique et de la pression, et ne dépende que de la température  $T$ .

**Tous les gaz ont un comportement qui se rapproche de celui du gaz parfait aux faibles pressions. La notion de gaz parfait n'est donc pas limitée aux gaz monoatomiques.**

### 3.1.2. Thermomètre à gaz parfait

Un corps quelconque et un gaz parfait en équilibre thermique ont la même température. La mesure de la pression et du volume molaire du gaz parfait permettent de déterminer une grandeur (leur produit) caractéristique de la température. Le gaz parfait (en fait, le gaz réel à faible pression) et l'appareillage de mesure constituent donc un thermomètre. La propriété d'équilibre thermique permet de définir la température de tout système, indépendamment de sa nature.

**La température absolue  $T$  d'un corps est définie à partir de son équilibre thermique avec un gaz parfait quelconque de pression  $P$  et de volume molaire  $V_m$  :**

$$T = \frac{PV_m}{R}$$

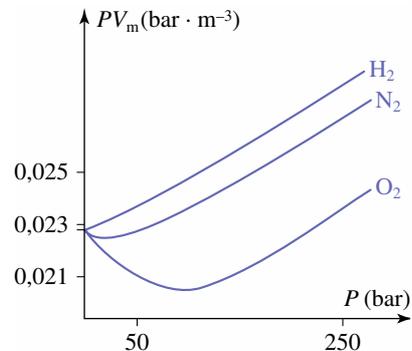
La température absolue d'un gaz parfait monoatomique est donc égale à sa température cinétique. Nous ne distinguerons plus ces deux températures (*doc.* 11).

Pour définir complètement cette température, il est nécessaire de fixer la valeur numérique de la constante  $R$ .

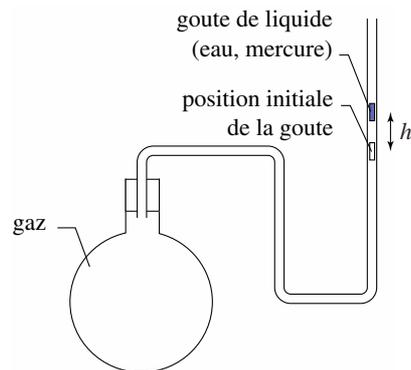
### 3.1.3. Échelle légale de température

Les expériences sur les gaz ont montré qu'en mesurant les températures à l'aide d'un thermomètre à mercure, la loi reliant pression  $P$  et température  $\theta$  pour les gaz très dilués est affine. D'après la définition de la température absolue, la relation entre l'échelle absolue et l'échelle définie à partir du thermomètre à mercure est pratiquement affine.

Le choix du thermomètre à mercure pour définir une échelle de température a donc été judicieux.



**Doc. 10.** Évolution du produit  $PV_m$  en fonction de  $P$  pour différents gaz à  $T = 273$  K.



**Doc. 11.** Principe d'un thermomètre à gaz : la pression du gaz dans le ballon est sensiblement égale à la pression extérieure  $P_0$ , une augmentation de température de  $\Delta T$  modifie son volume de  $\Delta V = Sh = \frac{nR}{P_0} \Delta T$ .

La hauteur dont se déplace la goutte est donc proportionnelle à la variation de température du gaz.

De façon à faire coïncider les différences de température mesurées avec l'échelle légale et celles mesurées avec l'échelle Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), la température  $0^{\circ}\text{C}$  correspond à la température de fusion de la glace sous la pression de 1 bar.

Cette définition n'est pas universelle car elle fait intervenir la pression.

Comme nous le verrons dans le *chapitre 7*, l'eau pure ne peut exister simultanément sous forme vapeur, liquide et solide (glace) qu'à une température parfaitement définie, appelée température du point triple  $T_{\text{III}}$ . Cette température sert de référence pour définir l'unité légale de température, le kelvin (*symbole* : K).

Par définition :  $T_{\text{III}} = 273,16 \text{ K}$ .

Avec cette définition  $0^{\circ}\text{C}$  correspond à  $273,15 \text{ K}$ .

La correspondance entre les échelles est donc :  $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$ .

Le choix de la température de référence détermine la valeur :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### 3.2. Pression

Bien que nous l'ayons déterminée à partir de la force exercée par le gaz sur un élément de paroi, la pression est définie en tout point  $M$  d'un fluide.

Nous admettons que cette pression est égale à celle mesurée par un manomètre de très petite surface d'épreuve placé au point  $M$ .

Pour un gaz parfait, la température et le volume molaire sont définis en tout point, la pression est définie par  $P = \frac{RT}{V_m}$ , ce qui correspond à la pression cinétique.

Dans le cas général, la pression mesurée n'est pas égale à la pression cinétique à cause des interactions attractives entre molécules (forces de Van der Waals).

### 3.3. Équation d'état

**L'équation d'état d'un gaz est la relation qui relie la pression, la température et le volume molaire :**

$$f(P, T, V_m) = 0.$$

**Pour un gaz parfait (monoatomique ou polyatomique), l'équation d'état est  $PV_m = RT$  ou  $PV = nRT$ .**

Les gaz réels ont, pour les faibles pressions, un comportement comparable à celui d'un gaz parfait. On peut tenter d'obtenir une forme approchée de leur équation d'état en ajoutant des termes correctifs à celle du gaz parfait.

#### ■ Covolume

Lorsque la pression devient très grande, ou lorsque la température absolue devient très faible, le volume molaire du gaz parfait tend vers 0, ce qui est impossible pour un fluide réel. Pour rendre compte de l'existence d'un volume minimum non nul, lié à l'occupation moléculaire, on peut remplacer  $V_m$  par  $V_m - b$  soit  $P(V_m - b) = RT$  où  $b$  est ce volume minimal appelé covolume et a la dimension d'un volume molaire ( $b > 0$ ).

#### ■ Pression moléculaire

Nous avons supposé que dans le gaz parfait, la vitesse des molécules au niveau des parois est identique à celle à l'intérieur du gaz. Ce n'est pas le cas pour un gaz réel car il est nécessaire de tenir compte des interactions attractives entre molécules (forces de Van der Waals).

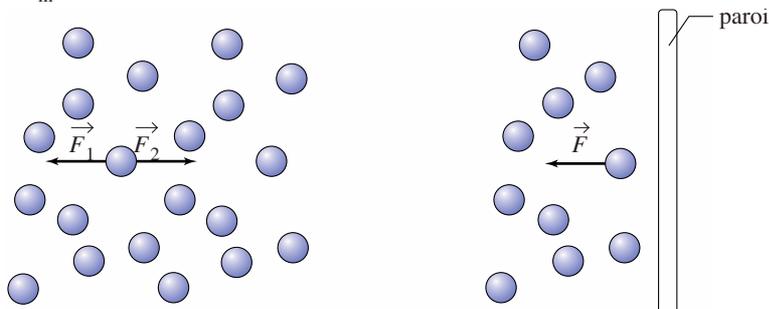
Au cœur du gaz, les forces attractives sur une molécule se compensent, ce n'est plus le cas lorsque la molécule est proche de la paroi. Les molécules sont

donc « retenues » par le gaz et la pression exercée sur la paroi est inférieure à la pression cinétique  $P_C$  (pression du gaz parfait de mêmes caractéristiques).

La pression totale est  $P = P_C + P_m$ , la pression moléculaire  $P_m$  étant une quantité négative qui tend vers 0 lorsque le volume molaire devient très grand car, alors, les interactions attractives deviennent négligeables (doc. 12).

Ces considérations qualitatives sont en accord avec  $P = P_C - \frac{a}{V_m^2}$  où

$$P_C = \frac{RT}{V_m - b} \text{ et } a \text{ constante positive (en Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}\text{)}.$$



◀ **Doc. 12.** À l'intérieur du fluide les forces attractives dues aux autres molécules se compensent. À proximité de la paroi, celles-ci « retiennent » les molécules. Cet effet est pris en compte dans la pression moléculaire.

Dans un domaine limité de température et de pression, une forme approchée de l'équation d'état d'un gaz réel est fournie par l'équation de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT.$$

Les coefficients  $a$  et  $b$ , qui dépendent du gaz, sont à ajuster en fonction du domaine de pression, de température et de la nature du gaz.

Remarque : il est important de noter que, contrairement à  $a$  et  $b$ ,  $R$  est une constante universelle.

## Application J

### Recherche d'une équation d'état

Des mesures du volume massique (en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) du dioxygène  $\text{O}_2$  pour différentes valeurs de la température et de la pression fournissent les résultats suivants (doc. 13) :

$T$ (K)	200	225	250	275	300
$P$ (bar)					
1,00000	0,518 13	0,583 46	0,648 71	0,713 89	0,779 04
20,0000	0,024 395	0,028 051	0,031 597	0,035 073	0,038 502

**Doc. 13.**

La masse molaire du dioxygène est :

$$M = 31,999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Comparer ces résultats expérimentaux avec ceux que l'on obtiendrait pour la pression avec une équation d'état approchée. Donner l'écart relatif entre la valeur théorique et la valeur expérimentale.

• Gaz parfait ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

• Équation de Van der Waals avec :

$$a = 0,170 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ et } b = 5,10 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Remarque : C'est en fait la comparaison des valeurs expérimentales et théoriques qui permet d'ajuster les valeurs de  $a$  et  $b$  pour le gaz étudié.

Soit  $v$  le volume massique. Le volume molaire est  $V_m = vM$ .

Les deux équations donnent :

• pour le gaz parfait :

$$P = \frac{RT}{Mv} \approx 2,59821 \cdot 10^{-3} \frac{T}{v},$$

$T$  étant exprimée en K et  $v$  en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

• pour le gaz de Van der Waals :

$$P = \frac{RT}{M\left(v - \frac{b}{M}\right)} - \frac{a}{M^2v^2} \approx 2,59821 \cdot 10^{-3} \frac{T}{(v - 0,001594)} - \frac{0,0016603}{v^2}.$$

Ceci donne le tableau (doc. 14) où les températures sont en K, les volumes en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  et les pressions en bar.

température	200	225	250	275	300
volume massique	0,51813	0,58346	0,64871	0,71389	0,77904
$P$ mesurée	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
$P$ gaz parfait	1,00292	1,00195	1,00130	1,00087	1,00054
erreur relative	0,292 %	0,195 %	0,130 %	0,087 %	0,054 %
$P$ gaz de V.d.W	0,99983	0,99982	0,99982	0,99985	0,99986
erreur relative	-0,017 %	-0,018 %	-0,018 %	-0,015 %	-0,014 %
volume massique	0,024395	0,028051	0,031597	0,035073	0,038502
$P$ mesurée	20,0000	20,0000	20,0000	20,0000	20,0000
$P$ gaz parfait	21,3012	20,8405	20,5574	20,3720	20,2447
erreur relative	6,506 %	4,203 %	2,787 %	1,860 %	1,224 %
$P$ gaz de V.d.W	20,0005	19,9861	19,9866	19,9923	19,9991
erreur relative	0,003 %	-0,069 %	-0,067 %	-0,039 %	-0,004 %

#### Doc. 14.

Nous remarquons qu'à pression atmosphérique, les deux modèles donnent de résultats sensiblement identiques et que l'erreur relative est négligeable. Ce n'est plus le cas à haute pression où le modèle du gaz parfait est insuffisant et le modèle de Van der Waals reste pertinent.

**Le modèle du gaz parfait est utilisable pour l'oxygène dans les conditions usuelles mais pas à pression élevée.**

## 3.4. Énergie interne des gaz

### 3.4.1. Cas d'un gaz parfait

#### 3.4.1.1. Gaz parfait monoatomique

Pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne est l'énergie cinétique de translation des molécules :

$$U = \mathcal{E}_K^* = \frac{1}{2} N m u^2 = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

où  $T$  représente la température absolue, égale à la température cinétique.

#### 3.4.1.2. Gaz parfait diatomique

Considérons un gaz diatomique comme  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$ .

En plus de leur mouvement de translation, ces molécules peuvent tourner sur elles-mêmes ou se déformer (vibrations).

L'énergie interne d'un gaz diatomique n'est pas uniquement son énergie cinétique de translation.

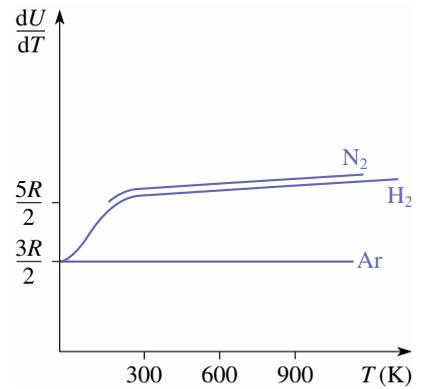
Aux très basses températures, les molécules n'ont qu'un mouvement de translation, puis quand la température augmente elles peuvent tourner, c'est le cas aux températures usuelles. Ce n'est qu'à température élevée que les vibrations sont possibles.

Des théories basées sur la mécanique quantique expliquent ce comportement des gaz.

Aux températures usuelles, les rotations sont permises et il est possible de montrer qu'approximativement :

$$U = \frac{5}{2}nRT.$$

Le document 15 montre l'évolution en fonction de la température de la dérivée de l'énergie interne molaire par rapport à la température pour différents gaz diatomiques et l'argon. Pour l'argon, cette dérivée reste égale à  $\frac{3}{2}R$  ; en revanche, aux températures usuelles, elle est de l'ordre de  $\frac{5}{2}R$  pour les gaz diatomiques.



Doc. 15. Évolution de  $\frac{dU}{dT}$  pour différents gaz.

### 3.4.1.3. Gaz parfait quelconque

Pour un gaz polyatomique, l'énergie cinétique des molécules est plus importante en raison des possibilités de rotation et de vibration.

De même que pour les gaz mono et diatomiques, l'énergie interne ne dépend que de la température.

**Pour un gaz parfait, l'énergie interne molaire ne dépend que de la température :**  $\frac{U}{n} = f(T)$ .

**Pour un gaz parfait monoatomique :**  $U = \frac{3}{2}nRT$ .

**Pour un gaz parfait diatomique :**  $U \approx \frac{5}{2}nRT$  aux températures usuelles. Nous prendrons généralement cette valeur pour l'air (constitué de deux gaz diatomiques).

**L'énergie interne d'un gaz polyatomique est toujours supérieure à celle d'un gaz monoatomique.**

### 3.4.2. Cas d'un gaz réel : tables thermodynamiques

La variation d'énergie interne se déduit de mesures d'échanges énergétiques.

Le résultat de ces mesures peut être reporté sur des tables de valeurs. Les mesures ne peuvent porter que sur les variations d'énergie interne, aussi les valeurs tabulées sont définies à une constante additive près.

L'énergie interne peut être exprimée comme une fonction de deux variables, par exemple,  $U(P, V)$  ou encore  $U(T, V)$ .

### 3.4.3. Exemple du gaz de Van der Waals

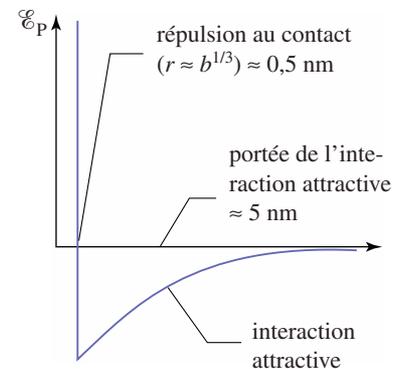
Des considérations théoriques permettent de proposer, à partir de l'équation d'état, une forme pour l'énergie interne molaire d'un gaz de Van der Waals du

$$\text{type } U_m = f(T) - \frac{a}{V_m}.$$

Si  $a = 0$  ou si  $V_m$  tend vers l'infini (gaz infiniment dilué), on retrouve le cas du gaz parfait.

À température constante, l'énergie est une fonction croissante du volume alors que pour un gaz parfait elle est indépendante de celui-ci.

On peut interpréter cette dépendance en se souvenant que l'énergie interne est la somme de l'énergie cinétique d'agitation et de l'énergie potentielle d'interaction. Les forces d'interaction dans le gaz de Van der Waals (doc. 16) sont attractives et l'énergie potentielle, nulle pour des molécules très éloignées, devient de plus en plus négative lorsque la distance diminue tant que le volume molaire est supérieur à  $b$  ( $V_m < b$  est physiquement impossible) (doc. 16).



Doc. 16. Allure de l'énergie potentielle d'interaction du gaz de Van der Waals.

# Application 6

## Énergie interne massique de la vapeur d'eau

Les valeurs expérimentales de l'énergie interne massique  $U$  (en  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) de la vapeur d'eau sont (doc. 17).

$T(\text{K})$ \ $P(\text{bar})$	523	573	623	673
10,00	2 711	2 793	2 874	2 956
20,00	2 683	2 773	2 859	2 944

Doc. 17.

1) La vapeur d'eau est-elle un gaz parfait ?

2) Vérifier que  $U$  est pratiquement une fonction affine de  $T$  pour  $P = 10$  bar et pour  $P = 20$  bar. Comparer la pente correspondante à  $\frac{R}{M}$  où  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , masse molaire de l'eau.

1) Nous remarquons que  $U$  dépend de la température. L'eau n'est pas un gaz parfait car  $U$  est fonction de  $T$  et  $P$ .

2) Traçons  $U(T)$  pour les deux pressions.

Nous remarquons que ce sont pratiquement deux droites (doc. 18).

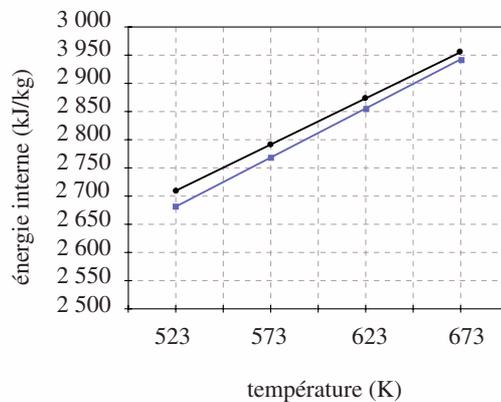
• Pour  $P = 10$  bar, la pente est  $c_{10} = 1,63 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

• Pour  $P = 20$  bar, la pente est  $c_{20} = 1,74 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

La valeur de  $\frac{R}{M}$  est  $r = 462 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ce qui

donne  $\frac{c_{10}}{r} = 3,53$  et  $\frac{c_{20}}{r} = 3,76$ .

Ces valeurs sont assez proches de  $\frac{7}{2}$ , valeur qui correspond à un gaz parfait triatomique dans les conditions usuelles.



Doc. 18. Tracé de  $U(T)$  pour  $\bullet$ —  $P = 10$  bar et  $\blacksquare$ —  $P = 20$  bar.

## 3.5. Capacité thermique, dilatation et compressibilité d'un fluide

### 3.5.1. Capacité thermique à volume constant

Les mesures directes d'énergie interne sont impossibles. Seules les variations de l'énergie interne sont mesurables.

Quelle est la variation d'énergie interne correspondant à une variation de température donnée ?

Pour un gaz parfait, cette question ne pose pas de problème car l'énergie interne ne dépend que de la température.

Pour un gaz réel, par exemple un gaz de Van der Waals, l'énergie interne dépend aussi du volume. Il est nécessaire de préciser comment varie le volume pendant cette transformation.

**Intéressons-nous aux transformations où le volume reste constant.**

La capacité thermique à volume constant d'un fluide notée  $C_V$  est égale au rapport de la variation d'énergie interne  $dU$  par la variation de température  $dT$  qui l'a engendrée **à volume constant**, la variation de température étant infinitésimale.

Soit  $C_V = \frac{dU}{dT}$  à volume constant. Ici  $U$  est une fonction de deux paramètres

$T$  et  $V$ ,  $\frac{dU}{dT}$  à volume constant est la dérivée de  $U$  par rapport à  $T$  en considérant

que  $V$  est une constante. Elle est notée  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  d'où  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ .

Dans le cas d'un gaz parfait,  $U$  n'est fonction que de  $T$ :  $U = f(T)$  et  $C_V = f'(T)$ . Les expressions de  $U$  pour les différents types de gaz parfaits permettent d'arriver aux résultats suivants :

**La capacité thermique à volume constant est définie par  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ .**

**Elle s'exprime en Joule par kelvin ( $J \cdot K^{-1}$ ).**

**Pour le gaz parfait monoatomique :  $C_V = \frac{3}{2}nR$  où  $n$  est la quantité de matière du système gaz (exprimée en nombre de moles).**

**Pour le gaz parfait diatomique aux températures usuelles :  $C_V = \frac{5}{2}nR$ .**

**Pour un gaz parfait polyatomique :  $C_V > \frac{3}{2}nR$ .**

**Pour un gaz parfait,  $U$  n'est fonction que de la température. Une variation infinitésimale de température  $dT$  conduit alors à une variation infinitésimale d'énergie interne  $dU$  telle que :  $dU = nC_V dT$ .**

*Attention, ce n'est pas vrai dans le cas général où  $U$  est fonction de  $T$  et  $V$ .*

Nous pouvons également définir des grandeurs relatives à l'unité de matière ou à l'unité de masse :

- la capacité thermique molaire à volume constant :  $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$  où  $n$  est la quantité de matière du corps (exprimée en nombre de moles). Elle s'exprime en  $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

- la capacité thermique massique à volume constant :  $c_V = \frac{C_V}{m}$  où  $m$  est la masse du corps. Elle s'exprime en  $J \cdot K^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### 3.5.2. Coefficient de dilatation isobare $\alpha$

Nous avons déjà utilisé les propriétés de dilatation des gaz ou des liquides pour définir des échelles de température : thermomètre à mercure ou thermomètre à gaz. Précisons cette notion.

La dilatation d'un fluide est liée à sa variation de volume lorsque sa température varie. Cependant le volume d'un fluide dépend au moins d'une autre variable d'état, sa pression. Il est donc nécessaire de préciser que la transformation se fait à pression constante.

Le coefficient de dilatation d'un fluide est égal au rapport de la variation relative de volume du fluide  $\frac{dV}{V}$  par la variation de température  $dT$  qui l'a engendrée **à pression constante**, la variation de température étant infinitésimale.

Soit  $\alpha = \frac{\left(\frac{dV}{V}\right)}{dT}$  à pression constante.

Ici  $V$  est une fonction de deux paramètres  $T$  et  $P$ ,  $\frac{dV}{dT}$  à pression constante est la dérivée de  $V$  par rapport à  $T$  en considérant que  $P$  est une constante. Elle est notée  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  d'où  $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ .

Dans le cas du gaz parfait,  $PV = nRT$  d'où  $V = \frac{nRT}{P}$  et  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} = \frac{V}{T}$  soit  $\alpha = \frac{1}{T}$ .

Plus rapidement  $\ln(V) + \ln(P) = \ln(T) + \ln(nR)$ , d'où :

$d(\ln(V)) = d(\ln(T))$  à  $P$  constante, soit :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{1}{T}.$$

**Le coefficient de dilatation isobare est défini par  $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ .**

**Il est homogène à l'inverse d'une température et s'exprime en  $K^{-1}$ .**

**Pour le gaz parfait  $\alpha = \frac{1}{T}$ .**

### 3.5.3. Coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T$

Une augmentation de pression provoque une diminution de volume d'un gaz si l'on procède à température constante.

La compressibilité d'un fluide définit son aptitude à **diminuer** de volume. Comme le volume d'un fluide dépend au moins d'une autre variable d'état, sa température, il est nécessaire de préciser que la transformation se fait à température constante.

Ceci est d'autant plus important qu'il existe un autre coefficient de compressibilité très utilisé, le coefficient de compressibilité adiabatique noté  $\chi_S$ , qui interviendra dans le cours de seconde année sur les ondes (PC, PSI).

Le coefficient de compressibilité  $\chi_T$  d'un fluide est égal à l'opposé du rapport de la variation relative de volume du fluide par la variation de pression  $dP$  qui l'a engendrée à **température constante**, la variation de pression étant infinitésimale.

Soit  $\chi_T = -\left(\frac{dV}{V}\right)_{dP}$  à température constante. le signe moins permet de définir  $\chi_T$  comme une grandeur positive.

Ici,  $V$  est une fonction de deux paramètres  $T$  et  $P$ ,  $\frac{dV}{dP}$  à température constante est la dérivée de  $V$  par rapport à  $P$  en considérant que  $T$  est une constante. Elle est notée  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$  d'où :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Dans le cas du gaz parfait,  $PV = nRT$  d'où :

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2} = -\frac{V}{P}, \quad \text{soit} \quad \chi_T = \frac{1}{P}.$$

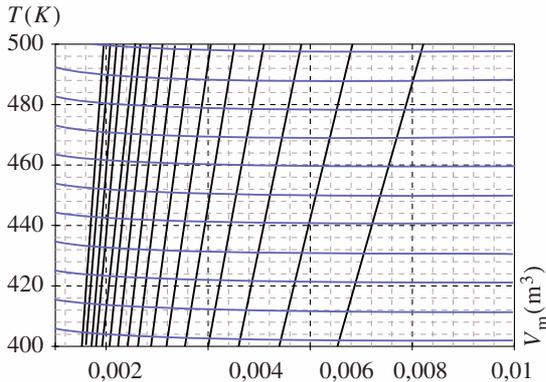
Plus rapidement  $\ln(V) + \ln(P) = \ln(T) + \ln(nR)$  d'où :

$$d(\ln(V)) = -d(\ln(P)) \quad \text{à} \quad T \text{ constante, soit} \quad \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \quad \text{et} \quad \chi_T = \frac{1}{P}.$$

Le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  est défini par  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ . Il est homogène à l'inverse d'une pression et s'exprime en  $\text{Pa}^{-1}$ . Pour le gaz parfait :  $\chi_T = \frac{1}{P}$ .

# Application 7

Étude des coefficients  $C_V$ ,  $\alpha$  et  $\chi_T$  de la vapeur d'eau



**Doc. 19.** Isobares et courbes  $U = \text{constante}$  de la vapeur d'eau.

Le diagramme suivant représente les isobares et les courbes  $U = \text{constante}$  pour une mole de vapeur d'eau. Les isobares sont séparées de 1 bar et varient de  $P = 5 \text{ bar}$  à  $P = 20 \text{ bar}$ . Les courbes  $U = \text{constante}$  sont séparées de  $250 \text{ J}$  (doc. 19).

- 1) Préciser la famille de courbes correspondant aux isobares et aux courbes  $U = \text{constante}$ .
- 2) Déduire de ces courbes la valeur des coefficients  $C_V$ ,  $\alpha$  et  $\chi_T$  pour  $T = 450 \text{ K}$ ,  $V_m = 5 \text{ L}$  et  $T = 450 \text{ K}$ ,  $V = 2 \text{ L}$ . Comparer aux valeurs correspondantes du gaz parfait.

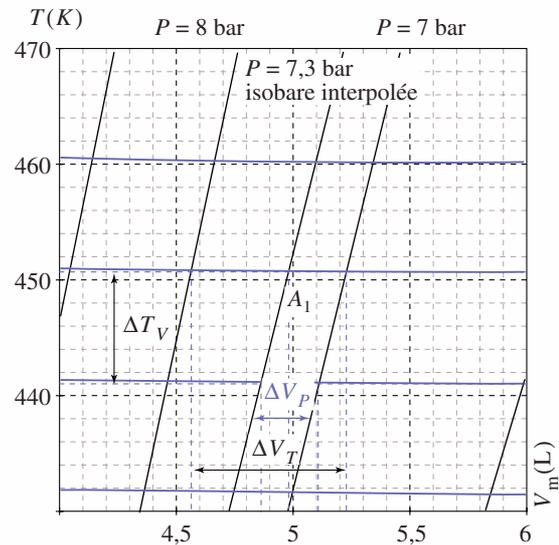
1) La vapeur d'eau n'est pas un gaz parfait mais ses propriétés n'en sont pas très éloignées, l'énergie interne dépend peu du volume ce qui n'est pas le cas de  $P$ . Les courbes noires sont donc les isobares. De plus quand  $V$  diminue à température constante  $P$  augmente. L'isobare, la plus à droite, correspond à  $P = 5 \text{ bar}$  et celle la plus à gauche à  $20 \text{ bar}$ .

2) La valeur des coefficients  $C_V$ ,  $\alpha$  et  $\chi_T$  peut être approchée par :

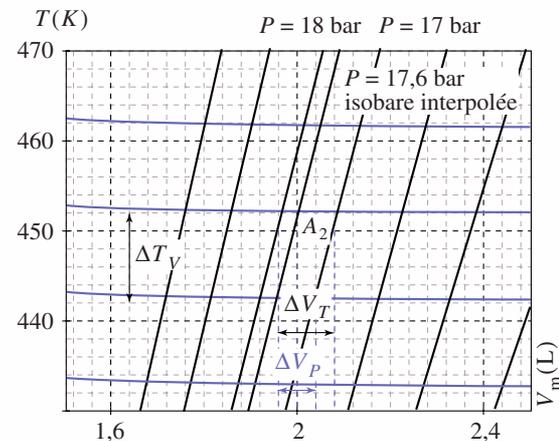
- $C_V \approx \frac{\Delta U}{\Delta T}$  à volume constant,
- $\alpha \approx \frac{1}{V_m} \frac{\Delta V_m}{\Delta T}$  à pression constante,

•  $\chi_T \approx -\frac{1}{V_m} \frac{\Delta V_m}{\Delta P}$  à température constante.

Utilisons les courbes des documents 20 et 21, agrandissements du document 19.



**Doc. 20.** Agrandissement du document 19 au voisinage de  $A_1$  ( $T = 450 \text{ K}$ ,  $V_m = 5 \text{ L}$ ).



**Doc. 21.** Agrandissement du document 19 au voisinage de  $A_2$  ( $T = 450 \text{ K}$ ,  $V_m = 2 \text{ L}$ ).

Les points étudiés sont  $A_1$  ( $T = 450$  K,  $V_m = 5$  L,  $P = 7,3$  bar) et  $A_2$  ( $T = 450$  K,  $V_m = 2$  L,  $P = 17,6$  bar).

Pour calculer  $C_V$ , nous mesurons la distance  $\Delta T$  entre deux courbes  $U = \text{constante}$  de part et d'autre du point étudié mesurée sur une verticale (isochore) :

- $V_m = 5$  L,  $\Delta T_V \approx 9,5$  K,  $\Delta U = 250$  J et

$$C_V \approx 26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

- $V_m = 2$  L,  $\Delta T_V \approx 10$  K,  $\Delta U = 250$  J et

$$C_V \approx 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Pour calculer  $\alpha$  nous prenons un intervalle de températures de 10 K de part et d'autre de 450 K soit  $\Delta T = 20$  K :

- $V_m = 5$  L : nous nous plaçons sur l'isobare  $P = 7,3$  bar.  $\Delta V_P \approx 0,25$  L et  $\alpha \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  ;

- $V_m = 2$  L : nous nous plaçons sur l'isobare  $P = 17,6$  bar.  $\Delta V_P \approx 0,12$  L et  $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Pour calculer  $\chi_T$ , nous mesurons la distance  $\Delta V_m$  séparant deux isobares de part et d'autre du point étudié mesurée sur une horizontale (isotherme) :

- $V_m = 5$  L,  $\Delta V_T \approx 0,65$  L,  $\Delta P = 10^5$  Pa et  $\chi_T \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$  ;

- $V_m = 2$  L,  $\Delta V_T \approx 0,10$  L,  $\Delta P = 10^5$  Pa et  $\chi_T \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ .

Nous pouvons comparer ces résultats à ceux du gaz parfait  $\alpha = \frac{1}{T}$  et  $\chi_T = \frac{1}{P}$  écris entre parenthèses.

	$C_V$ (J · K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\frac{C_V}{R}$	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	$\chi_T$ (Pa <sup>-1</sup> )
point $A_1$	26	3,2	$2,5 \cdot 10^{-3}$ ( $2,2 \cdot 10^{-3}$ )	$1,3 \cdot 10^{-6}$ ( $1,3 \cdot 10^{-6}$ )
point $A_2$	25	3,1	$3 \cdot 10^{-3}$ ( $2,2 \cdot 10^{-3}$ )	$5 \cdot 10^{-7}$ ( $5,7 \cdot 10^{-7}$ )

### Doc. 22.

Aux imprécisions de mesure près,  $C_V$  est constant. En revanche,  $\alpha$  et  $\chi_T$  ne correspondent pas aux valeurs du gaz parfait en particulier pour  $A_2$  (pression la plus élevée).

## 4 Modélisation des phases condensées

Nous appellerons phase condensée un système dont le volume molaire est petit devant le volume molaire d'un gaz. Il s'agit des solides et des liquides. Contrairement aux gaz, ces phases ont un volume propre : contrairement à un gaz, elles n'occupent pas la totalité du volume qui leur est accessible.

### Ces phases sont très peu compressibles :

Par exemple, le coefficient de compressibilité isotherme de l'eau vaut environ  $\chi_T = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ . Le volume massique de l'eau est à pression atmosphérique  $V_m = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Au fond des océans où la pression peut atteindre  $10^8$  Pa (profondeur de 10 km correspondant à une fosse océanique), ce volume massique diminue de 5 % en valeur relative, alors que pour un gaz parfait, il serait divisé par mille  $\left(\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}\right)$ .

### Ces phases sont très peu dilatables :

Par exemple, le coefficient de dilatation isobare du mercure vaut environ  $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  dans les conditions usuelles. Une augmentation de température de 300 à 310 °C provoque une variation de son volume de 0,2 %, alors que pour un gaz le volume augmente de 3 %.

Nous pouvons donc négliger l'influence de la pression sur une phase condensée. De plus, son volume reste quasiment constant. Ceci a pour conséquence que l'énergie interne ne dépend que de la température :  $U = f(T)$ .

Il est superflu de préciser que la capacité thermique  $C_V$  est mesurée à volume constant. Nous n'indiquerons pas toujours cet indice en notant  $C$  cette capacité calorifique.

**Une phase condensée est modélisée par un système incompressible et indilatable. Son état est alors défini par sa seule température.**

**Son énergie interne n'est fonction que de la température et une variation infinitésimale de température  $dT$  provoque une variation infinitésimale d'énergie interne  $dU$  vérifiant  $dU = CdT$  (ou  $dU = C_V dT$ ) avec  $C$  (ou  $C_V$ ) capacité thermique (à volume constant) de la phase condensée.**

## C Q F R

### ● ÉQUATION D'ÉTAT D'UN GAZ RÉEL

- L'équation d'état d'un gaz est la relation qui relie la pression, la température et le volume molaire :

$$f(P, T, V_m) = 0.$$

Pour un gaz parfait (monoatomique ou polyatomique), l'équation d'état est  $PV_m = RT$  ou  $PV = nRT$ .

- Dans un domaine limité de température et de pression, une forme approchée de l'équation d'état d'un gaz réel est fournie par l'équation de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT.$$

### ● ÉNERGIE INTERNE D'UN GAZ

Pour un gaz parfait, l'énergie interne molaire ne dépend que de la température :  $\frac{U}{n} = f(T)$ .

Pour un gaz parfait monoatomique :  $U = \frac{3}{2}nRT$ .

Pour un gaz parfait diatomique :  $U \approx \frac{5}{2}nRT$  aux températures usuelles. Nous prendrons généralement cette valeur pour l'air (constitué de deux gaz diatomiques).

L'énergie interne d'un gaz polyatomique est toujours supérieure à celle d'un gaz monoatomique.

### ● CAPACITÉ THERMIQUE À VOLUME CONSTANT

La capacité thermique à volume constant est définie par  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ . Elle s'exprime en Joule par Kelvin ( $J \cdot K^{-1}$ ).

Pour le gaz parfait monoatomique :  $C_V = \frac{3}{2}nR$  où  $n$  est la quantité de matière du système gaz.

Pour le gaz parfait diatomique aux températures usuelles :  $C_V = \frac{5}{2}nR$ .

Pour un gaz parfait polyatomique :  $C_V > \frac{3}{2}nR$ .

## CQFR

Pour un gaz parfait,  $U$  n'est fonction que de la température. Une variation infinitésimale de température  $dT$  conduit alors à une variation infinitésimale d'énergie interne  $dU$  telle que :  $dU = C_V dT$ .

Attention, ce n'est pas vrai dans le cas général où  $U$  est fonction de  $T$  et  $V$ .

### ● COEFFICIENT DE DILATATION $\alpha$

Le coefficient de dilatation isobare est défini par  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ . Il est homogène à l'inverse d'une température et s'exprime en  $K^{-1}$ .

Pour le gaz parfait  $\alpha = \frac{1}{T}$ .

### ● PRESSION DANS UN GAZ AU REPOS

Les forces exercées par un fluide au repos sur une paroi sont caractérisées par une grandeur scalaire, la pression, définie en tout point à l'échelle mésoscopique.

La force pressante qui serait exercée sur une surface d'épreuve placée en  $M$  de surface  $dS$  et de vecteur normal à la surface  $\vec{n}$  orienté du fluide vers la surface a pour expression  $d\vec{f} = P(M)dS\vec{n}$  où  $P(M)$  représente la pression au point  $M$ .

Si le fluide n'est pas au repos, la force exercée sur un élément de surface possède en général une composante tangente à la surface liée à la viscosité du fluide. La pression est alors reliée à la composante normale de cette force.

L'unité légale de pression est le pascal (symbole : Pa ;  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

De la même façon, la force de pression sur une paroi idéale est due aux interactions répulsives à courte distance entre les molécules du fluide et la paroi que sont les chocs.

### ● LE GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE

#### • La pression

La pression  $P$  est définie par  $P dS \vec{n} = \frac{\delta \vec{p} - \delta \vec{p}'}{\delta t}$  avec  $\delta \vec{p}$  quantité de mouvement des particules arrivant sur  $dS$  pendant  $\delta t$ ,  $\delta \vec{p}'$  quantité de mouvement des particules quittant  $dS$  pendant  $\delta t$ . La quantité  $\delta \vec{p} - \delta \vec{p}'$  représente le transfert de quantité de mouvement du gaz vers la paroi en  $\delta t$ .

La pression du gaz parfait monoatomique s'exprime en fonction de la vitesse quadratique  $u$ , de la masse  $m$  de chaque molécule et de la densité moléculaire  $n^*$  :

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2 \text{ ou } PV = \frac{1}{3} n M u^2.$$

#### • La température

La pression et la température cinétiques sont liées à la vitesse quadratique. En éliminant cette dernière nous obtenons, pour un gaz à l'équilibre thermodynamique, constitué de  $N$  molécules occupant un volume  $V$ , de pression  $P$  et de température  $T$  :

$$PV = N k_B T.$$

## CQFR

Si  $n$  est la quantité de matière exprimée en moles, l'équation précédente devient :

$$PV = nN_A k_B T = nRT$$

en définissant la constante universelle  $R$  par  $R = N_A k_B$ , soit (avec  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### • L'énergie interne

L'énergie interne d'un système de  $N$  molécules de gaz parfait monoatomique est égale à l'énergie cinétique d'agitation. Elle est reliée à la vitesse quadratique et à la température cinétique par :

$$U = \mathcal{E}_K^* = \frac{1}{2} N m u^2 = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad (n \text{ nombre de moles : } n = \frac{N}{N_A}).$$

Cette énergie interne n'est fonction que de  $T$ .

### ● COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITÉ ISOTHERME $\chi_T$

Le coefficient de compressibilité isotherme est défini par  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T$ . Il est homogène à l'inverse d'une pression et s'exprime en  $\text{Pa}^{-1}$ .

Pour le gaz parfait :  $\chi_T = \frac{1}{P}$ .

### ● LES PHASES CONDENSÉES

Une phase condensée est modélisée par un système incompressible et indilatable. Son état est alors défini par sa seule température.

Son énergie interne n'est fonction que de la température et une variation infinitésimale de température  $dT$  provoque une variation infinitésimale d'énergie interne  $dU$  vérifiant  $dU = C dT$  (ou  $dU = C_V dT$ ) avec  $C$  (ou  $C_V$ ) capacité thermique (à volume constant) de la phase condensée.

# Contrôle rapide

## Avez-vous retenu l'essentiel ?

- ✓ Quelle est la définition et l'ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne des molécules d'un gaz ?
- ✓ Comment calculer la pression cinétique dans le cas d'un modèle simple de molécules dont la vitesse est constante dans les deux sens des trois directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ?
- ✓ Comment est définie la température du gaz monoatomique parfait ?
- ✓ Que représente l'énergie interne d'un gaz parfait, d'un fluide réel ?
- ✓ Quelle est l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique, d'un gaz parfait diatomique dans les conditions usuelles ?
- ✓ Donner pour les grandeurs  $C_V$ ,  $\alpha$  et  $\chi_T$  :
  - le nom,
  - l'expression générale,
  - l'expression dans le cas du gaz monoatomique,
  - la valeur approchée dans le modèle de la phase condensée (sauf pour  $C_V$ ),
  - l'unité.

## Du tac au tac (Vrai ou faux)

1. Pour un gaz parfait monoatomique, la vitesse quadratique  $u$  moyenne est reliée à la température cinétique  $T$  par :

- a.  $mu^2 = k_B T$
- b.  $mu^2 = 3k_B T$
- c.  $\frac{1}{2} Mu^2 = \frac{3}{2} RT$ .

2. La relation reliant la pression, le volume et la température est  $PV = nRT$  est vraie pour :

- a. un gaz monoatomique parfait
- b. un gaz diatomique parfait
- c. un gaz de Van der Waals
- d. une phase condensée parfaite.

3. À température ambiante, la capacité calorifique molaire à volume constant  $C_{V,m}$  est :

- a. exactement  $\frac{3}{2}R$  pour un gaz parfait monoatomique
- b. exactement  $\frac{3}{2}R$  pour l'hélium
- c. exactement  $\frac{5}{2}R$  pour un gaz parfait diatomique
- d. environ  $\frac{5}{2}R$  pour le dioxygène et le diazote.

4. Le coefficient de dilatation isobare est :

- a. une grandeur extensive
- b. une grandeur intensive
- c. donné par l'expression  $\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
- d. donné par l'expression  $\frac{1}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$
- e. donné par l'expression  $\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_U$
- f. de l'ordre de  $0,003 \text{ K}^{-1}$  pour de l'air à température ambiante.

5. L'énergie interne d'un système (S) est :

- a. son énergie cinétique pour un gaz parfait
- b. son énergie cinétique d'agitation thermique pour un gaz parfait
- c. son énergie cinétique d'agitation thermique pour un gaz parfait monoatomique
- d. la somme de son énergie potentielle d'interaction interne et de son énergie cinétique d'agitation thermique.

► Solution, page 48.

# Exercice commenté

## Fuite d'air dans une cabine spatiale

### ÉNONCÉ

Une cabine spatiale de volume  $V$  ( $50 \text{ m}^3$ ) contient de l'air, mélange de diazote  $\text{N}_2$  (80 %) et de dioxygène  $\text{O}_2$  (20 %), maintenu à la température  $T_0$  (295 K). En régime normal, la pression  $P_0$  est de 1,0 bar ( $10^5 \text{ Pa}$ ).

À la suite d'un accident, un trou de surface  $S$  met la cabine en communication avec le vide extérieur. La climatisation fonctionnant toujours, la température reste égale à  $T_0$ , mais la pression  $P$  diminue lentement.

1) Comment évoluent les pressions partielles de  $\text{N}_2$  et de  $\text{O}_2$ , ainsi que leur rapport ?

2) Après une heure et pour  $S = 1 \text{ mm}^2$ , puis pour  $S = 1 \text{ cm}^2$ , donner un ordre de grandeur de la pression  $P$  et du rapport des quantités de  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ . On donne  $M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Pour obtenir un ordre de grandeur, nous adoptons des hypothèses simplificatrices :

- le trou étant petit, l'air se détend lentement en restant au repos. On néglige tout mouvement macroscopique ;
- la climatisation assure le maintien de la température et l'uniformisation de l'air dans toute la cabine ;
- on considère que toutes les molécules ont une vitesse égale à la vitesse quadratique  $u$ . De plus, ces vitesses ne sont orientées que selon  $\pm \vec{e}_x$ ,  $\pm \vec{e}_y$  et  $\pm \vec{e}_z$ . La répartition dans ces six directions est isotrope.

### CONSEILS

• *Le problème consiste à dénombrer le nombre de molécules qui s'échappent par unité de temps, et à relier ce nombre à la variation de pression. Pour le résoudre, il faut bien comprendre comment les molécules s'échappent : du fait de l'agitation, certaines heurtent la paroi et celles qui arrivent sur le trou passent à l'extérieur.*

• *Comment relier, pour chaque gaz, la pression à la densité moléculaire ?*

• *Pour estimer le nombre de molécules qui atteignent le trou, s'inspirer du calcul de la pression cinétique.*

• *Bien remarquer que le nombre de molécules qui s'échappent est égal à la diminution du nombre de molécules présentes. Un bilan effectué pendant une durée élémentaire permet d'établir une équation différentielle.*

### SOLUTION

1) Soit  $u_1, u_2, N_1, N_2, P_1$  et  $P_2$  les vitesses quadratiques, les densités moléculaires (nombre de molécules par  $\text{m}^3$ ) et les pressions partielles pour  $\text{N}_2$  et pour  $\text{O}_2$ .

L'indice 1 sera affecté à  $\text{N}_2$  et l'indice 2 à  $\text{O}_2$ .

$$\bullet N_1 = N_A \frac{P_1}{RT}$$

$\frac{1}{6}$  de ces molécules ont, selon notre modèle simplifié, une vitesse orientée selon  $\vec{e}_x$ .

• Les molécules sortant par le trou pendant la durée élémentaire  $dt$  ont leur vitesse orientée selon  $\vec{e}_x$  et sont contenues dans le cylindre de volume :  $dV = Su_1 dt$ . Leur nombre représente la diminution du nombre  $N_1$  de molécules pendant  $dt$ .

$$\text{Donc } dN_1 = -\frac{1}{6} N_A \frac{P_1}{RT} S u_1 dt, \text{ d'où } dP_1 = \frac{dN_1 RT}{N_A V} = -\frac{1}{6} \frac{S u_1}{V} P_1 dt.$$

$P_1(t)$  est donc solution de l'équation différentielle linéaire du premier ordre :

$$\frac{dP_1}{dt} = -\frac{S u_1}{6V} P_1.$$

Compte tenu de la valeur initiale :

$$P_1 = 0,8 P_0 \exp\left(-\frac{S u_1}{6V} t\right), \text{ avec } u_1 = \sqrt{\frac{3RT}{M_1}}.$$

Nous avons de même :

$$P_2 = 0,2 P_0 \exp\left(-\frac{S u_2}{6V} t\right), \text{ avec } u_2 = \sqrt{\frac{3RT}{M_2}}.$$

• Pourquoi la proportion de chaque gaz évolue-t-elle ? Peut-on justifier sans calcul que le plus léger ( $N_2$ ) s'échappe le plus rapidement ?

• Le rapport des pressions, qui est aussi celui du nombre de molécules évolue selon la loi :

$$\frac{P_1}{P_2} = 4 \exp \left[ -\frac{S}{6V} (u_1 - u_2) t \right].$$

2)  $u_1 = 513 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $u_2 = 480 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $t = 3\,600 \text{ s}$ .

•  $S = 1 \text{ mm}^2$  :  $\frac{Su_1 t}{6V} = 6,2 \cdot 10^{-3}$  et  $\frac{Su_2 t}{6V} = 5,8 \cdot 10^{-3}$ .

$P = P_1 + P_2 = 0,993 P_0$  et le rapport  $\frac{P_1}{P_2}$  est presque inchangé.

•  $S = 1 \text{ cm}^2$  :  $\frac{Su_1 t}{6V} = 0,62$  et  $\frac{Su_2 t}{6V} = 5,8$ .

$P = 0,54 \text{ bar}$  et  $\frac{P_1}{P_2} = 0,26$ . La proportion de  $O_2$  a légèrement augmenté.

Ceci est logique car les molécules les plus rapides ( $N_2$ ) s'échappent le plus vite.

## Exercices

### 1 Expressions des vitesses quadratique et moyenne

Soit un gaz composé de  $n^*$  particules par unité de volume. Le nombre de particules par unité de volume, dont la norme  $v$  de la vitesse  $\vec{v}$  est égale à  $v$ , est notée  $n_v^*$ .

1) Quelle est la valeur de  $\sum_{\text{ensemble des particules}} n_v^*$  ?

2) Quelles sont les expressions de la vitesse moyenne  $v_m$ , et de la vitesse quadratique moyenne  $u$ , en fonction de  $n_v^*$  ?

3) Calculer  $\langle v_x^2 \rangle$  en fonction de  $u$ .

4) Calculer  $\langle v_x \rangle$ .

### 2 « Équilibre » d'une plaque non isotherme dans un gaz

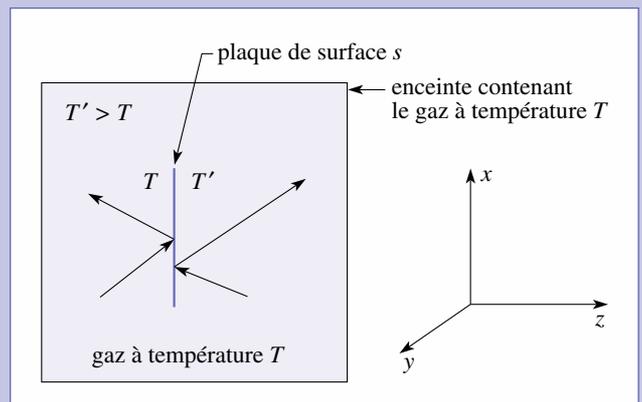
1) Soit un gaz de  $n^*$  particules (de masse  $m$ ) par unité de volume. Montrer que l'expression de la pression cinétique peut s'obtenir en considérant qu'un certain nombre de particules arrivent toutes à incidence normale sur la paroi avec la même vitesse égale à la vitesse quadratique moyenne correspondant à la température  $T$  du gaz, et repartent avec la vitesse quadratique moyenne correspondant à la température  $T' = T$  de la paroi.

2) Soit une plaque de surface  $s$  placée dans un gaz de particules à la température  $T$ . Ses deux faces ne sont pas à la même température : une des faces est à la température  $T$  (température du gaz) et l'autre à  $T' > T$ .

Proposer un modèle très simple permettant d'estimer la résultante des forces (due aux collisions des particules avec la plaque) s'exerçant sur la surface  $s$ . On supposera que la vitesse quadratique moyenne varie en fonction de  $\sqrt{T}$  :  $u_T = \alpha \sqrt{T}$ .

Comment est orientée cette force sur la figure ?

Comment varie cette force en fonction de  $T$  et  $T'$  (on ne cherchera pas à déterminer une expression précise de la constante multiplicative) ?



# Exercices

## 3 Bilan d'énergie cinétique microscopique

Un ballon de volume constant, contenant de l'hélium, est lancé à la vitesse  $v$ . Déterminer la valeur de  $v$  pour que la température du gaz augmente de 1 degré lorsque la vitesse du ballon s'annule.

On supposera que l'énergie cinétique totale des molécules de gaz se conserve.

Pour l'hélium, on donne  $M = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

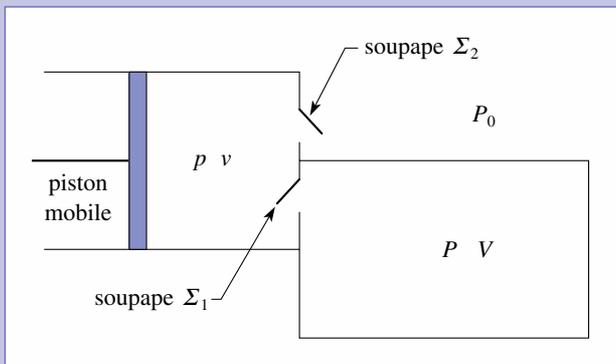
## 4 Pompe isotherme

On veut vider un réservoir de volume  $V$ , initialement rempli d'air (considéré comme un gaz parfait) au moyen d'une pompe. La soupape  $\Sigma_1$  est fermée si la pression  $p$  dans le corps de pompe est supérieure à la pression  $P$  du réservoir, ou si son volume diminue. La soupape  $\Sigma_2$  est fermée si la pression  $p$  est inférieure à la pression  $P_0$  constante.

Le volume  $v$  du corps de pompe est compris entre  $v_1$  (volume résiduel) et  $v_2$ .

On suppose que la température de l'air reste constante et égale à  $T$ .

La valeur initiale de  $P$  est égale à  $P_0$ .



1) Au cours du coup de pompe  $n$ , le volume  $v$  passe de  $v_1$  à  $v_2$ , puis de  $v_2$  à  $v_1$ . La pression  $P$  dans le réservoir passe de  $P_n$  à  $P_{n+1}$ .

Déterminer la relation de récurrence entre les  $P_n$ .

2) Déterminer  $P_{\text{lim}}$ , valeur de  $P$  lorsque  $P_{n+1} = P_n$ .

Quelle est la signification de cette pression ?

3) Déterminer la suite  $P_n - P_{\text{lim}}$ , puis la valeur de  $P_n$ . Peut-on faire le vide dans le réservoir ?

## 5 Equipartition de l'énergie cinétique

Deux particules de masses  $m_1$  et  $m_2$ , mobiles le long d'un axe rectiligne ( $Ox$ ), subissent un choc élastique.

1) Leurs vitesses initiales étant  $v_1$  et  $v_2$ , déterminer la variation d'énergie cinétique  $\Delta \mathcal{E}_K$  pour chacune d'entre elles.

2) Un très grand nombre de particules de masses  $m_1$  et  $m_2$  se déplacent sur un axe entre deux butées fixes. Elles sont lancées avec des vitesses quelconques, et subissent des chocs élastiques. Montrer qu'en moyenne, après un grand nombre de chocs, l'énergie cinétique des particules de masse  $m_1$  est égale à celle des particules de masse  $m_2$ .

On supposera qu'à l'équilibre, le transfert moyen d'énergie cinétique d'un type de particules vers l'autre est nul.

6 Pour un gaz de Van der Waals, on donne l'équation d'état écrite pour une mole :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT.$$

1) Établir pour ce gaz l'expression du coefficient de dilatation à pression constante  $\alpha$  et celle du coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$ .

2) Quelle est l'expression de l'équation d'état écrite pour  $n$  moles ?

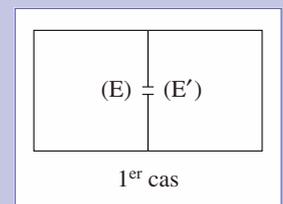
3) L'énergie interne molaire du gaz de Van der Waals s'écrit  $U_m = f(T) - \frac{a}{V_m}$ .

a) Donner l'expression de l'énergie interne de  $n$  moles de ce gaz en fonction de  $n$ ,  $T$  et du volume  $V$  du gaz.

b) Exprimer la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  de ces  $n$  moles. Quelle remarque pouvez-vous faire ?

## 7 Tamis moléculaire

Une mole de gaz parfait est contenue dans une enceinte rigide (E) de volume  $V$ . L'ensemble est maintenu à la température  $T$ .



1) On perce dans la paroi un trou d'aire  $S$  par lequel le gaz s'échappe dans une enceinte (E') initialement vide, de même volume que (E) et maintenue à la même température.

À quelle condition peut-on conserver l'hypothèse d'isotropie de distribution des vitesses ?

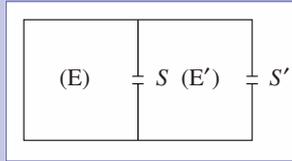
2) Montrer que le nombre de molécules qui sortent par unité de temps de l'enceinte (E) est  $(N - N') \frac{Su}{6V}$ , où  $N$  et  $N'$  sont les nombres de particules présentes dans les enceintes (E) et (E') à l'instant  $t$ , et  $u$  la vitesse quadratique moyenne du gaz à la température  $T$ .

3) En déduire l'allure des courbes  $N(t)$  et  $N'(t)$ . La cloison est percée de 1 000 trous d'aire  $10^{-10} \text{ m}^2$ , le volume de l'enceinte est  $V = 1 \text{ dm}^3$  et  $u = 1 400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

4) Donner l'expression du temps caractéristique du phénomène,  $\tau_c$ .

Commenter la variation de ce temps en fonction des paramètres du problème ( $S$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $u$ , masse des particules, etc.).

5) On considère maintenant le dispositif représenté ci-contre : (E) est ouverte sur le vide grâce à un trou identique au précédent. À l'instant initial toutes les particules sont dans (E) et on met (E) et (E') en communication.



a) Donner, en utilisant des justifications qualitatives, l'allure des fonctions  $N$  et  $N'$ .

b) Le gaz est un mélange de deux isotopes (on supposera pour simplifier que ces deux isotopes sont présents en proportions identiques à  $t = 0$ ).

Identifier comment évolue, en fonction du temps, le rapport des quantités de particules  $\rho = \frac{N'(\text{isotope 1})}{N'(\text{isotope 2})}$  dans

(E') ; on supposera l'isotope 2 plus lourd que le 1.

c) Citer une application de ce travail.

## 8

### Équation de Van der Waals

On rappelle que l'équation d'état d'un gaz de Van der Waals s'écrit  $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ .

1) Écrire cette équation pour une quantité de matière  $n$  ; donner les unités de  $a$  et  $b$ . Quelle différence y a-t-il entre  $a$  et  $b$  d'une part et  $R$  de l'autre ?

2) En différenciant l'équation d'état donner, en fonction de  $T$  et  $V_m$ , l'expression du coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  du gaz. Comparer à l'expression obtenue pour le gaz parfait.

3) Tracer, sur un même graphe, les courbes donnant  $\chi_T$ , en fonction de  $V_m$  à  $T$  fixé, pour les deux situations précédentes. Commenter ces courbes.

Données :  $a = 0,170 \text{ USI}$  ;  $b = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ USI}$ .

4) a) Pour les faibles pressions, montrer que l'équation de Van der Waals peut se mettre sous la forme :

$$PV_m = RT(1 + B(T)P),$$

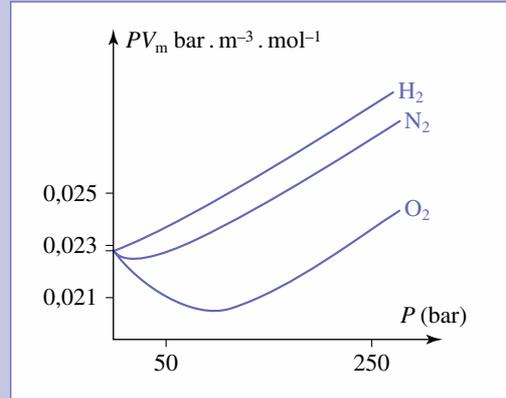
où  $B(T)$  est une fonction de la température que l'on explicitera.

b) Le schéma ci-dessous donne l'évolution de :

$$PV_m \text{ (bar} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

en fonction de  $P$  pour trois gaz.

Que peut-on dire de  $B(T)$  pour chaque gaz ? Que penser de la validité du modèle du a) ?



## 9

### Loi de Mariotte

On s'intéresse à une mole de dioxyde de carbone. On suppose que ce gaz suit l'équation d'état de Van der Waals, avec  $a = 0,366 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$  et  $b = 4,29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On veut étudier les courbes isothermes dans le diagramme d'Amagat ( $P$  en abscisse et  $y = PV$  en ordonnée).

1) Écrire l'équation d'une isotherme dans le diagramme d'Amagat sous la forme  $f(P, y) = 0$ .

2) On dit qu'un gaz réel suit la loi de Mariotte lorsqu'il se comporte, pour une température fixée, comme un gaz parfait.

a) Déterminer le lieu des points où  $\text{CO}_2$  suit localement cette loi.

b) Quelle est la nature géométrique de ce lieu ? Tracer la courbe correspondante dans le diagramme d'Amagat.

3) Déterminer la température de Mariotte  $T_M$ , pour laquelle le dioxyde de carbone suit la loi de Mariotte à pression quasi nulle (on exclut le voisinage du point de coordonnées  $(0 ; 0)$  pour lequel l'équation de Van der Waals ne décrit pas correctement le comportement du dioxyde de carbone).

4) Superposer, à la courbe précédente l'isotherme  $T = T_M$ , une isotherme à  $T > T_M$  et une isotherme à  $T < T_M$ . Déduire que l'existence d'un minimum pour les isothermes  $T < T_M$  entraîne que la compressibilité isotherme de  $\text{CO}_2$  est plus grande que celle du gaz parfait à l'intérieur de la parabole déterminée à la question 2) b).

# Corrigés

Solution du *tao* ou *ta*, page 43.

- |                   |                |
|-------------------|----------------|
| 1. Vrai : b, c    | Faux : a       |
| 2. Vrai : a, b    | Faux : c, d    |
| 3. Vrai : a, d    | Faux : c, b    |
| 4. Vrai : b, c, f | Faux : a, d, e |
| 5. Vrai : c, d    | Faux : a, b    |

**1** 1) Sachant qu'en considérant toutes les vitesses possibles, on obtient l'ensemble des particules de gaz, nous avons :

$$\sum_{\text{ensemble des particules}} n_v^* = n^*.$$

2) Sachant que la vitesse moyenne est définie par  $v_m = \langle |v| \rangle$ , nous obtenons :

$$v_m = \frac{\sum_{\text{ensemble des particules}} v n_v^*}{\sum_{\text{ensemble des particules}} n_v^*} = \frac{1}{n^*} \sum_{\text{ensemble des particules}} v n_v^*, \text{ ou encore } n^* v_m = \sum_{\text{ensemble des particules}} v n_v^*.$$

La vitesse quadratique moyenne est définie par  $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ . Soit :

$$u^2 = \frac{\sum_{\text{ensemble des particules}} v^2 n_v^*}{\sum_{\text{ensemble des particules}} n_v^*} = \frac{1}{n^*} \sum_{\text{ensemble des particules}} v^2 n_v^*, \text{ ou encore } n^* u^2 = \sum_{\text{ensemble des particules}} v^2 n_v^*.$$

$$u = \left( \frac{1}{n^*} \sum_{\text{ensemble des particules}} v^2 n_v^* \right)^{1/2}.$$

3) Nous savons que  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ , et que la répartition des vitesses est isotrope, c'est-à-dire que  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ ; nous en déduisons donc :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{u^2}{3}.$$

4) La définition de  $\langle v_x \rangle$  correspond à  $n^* \langle v_x \rangle = \sum_{\text{ensemble des particules}} n_v^* v_x$ .

Il est toujours possible de faire correspondre à une particule de vitesse  $v_x$ , une autre particule de vitesse  $-v_x$ , donc  $\langle v_x \rangle = 0$ .

**2** 1) Nous pouvons considérer que  $\frac{n^*}{6}$  particules par unité de volume se dirigent vers une paroi de surface  $dS$  avec la vitesse  $\vec{v} = u \vec{e}_z$ , et un nombre équivalent en repartent avec la même vitesse (en norme).

Pendant le temps  $\delta t$ ,  $\frac{n^*}{6} u dS \delta t$  particules arrivent donc avec la quantité de mouvement  $mu \vec{e}_z$  et  $\frac{n^*}{6} u dS \delta t$  particules en repartent avec la quantité de mouvement opposée. Ce qui donne un transfert de quantité de mouvement vers la paroi égal à :

$$\delta \vec{p} - \delta \vec{p}' = \delta \vec{p}_{\text{totale}} = 2 \frac{n^*}{6} u (mu) dS \delta t \vec{e}_z = \frac{n^*}{3} mu^2 dS \delta t \vec{e}_z;$$

ce qui correspond bien à la pression cinétique  $P_c = \frac{n^*}{3} mu^2$ .

2) Utilisons le modèle simple précédent. Les particules arrivent avec la vitesse quadratique moyenne relative à la température  $T$  du gaz  $u_T$ , et repartent avec une vitesse quadratique moyenne correspondant à la température de la plaque ( $u_T$  ou  $u_{T'}$ ).

• **Le côté de la plaque à température  $T$**

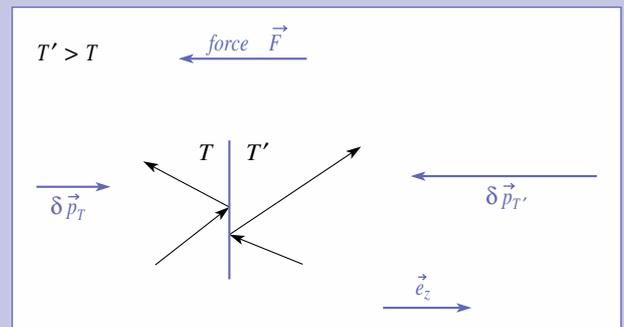
Pendant le temps  $\delta t$ ,  $\frac{n^*}{6} u_T s \delta t$  particules arrivent avec la quantité de mouvement  $mu_T \vec{e}_z$ , et ces mêmes particules en repartent avec la quantité de mouvement opposée ; ce qui donne un transfert de quantité de mouvement vers la paroi égal à :

$$\delta \vec{p}_T = \frac{n^*}{6} u_T (2mu_T \vec{e}_z) s \delta t.$$

• **Le côté de la plaque à température  $T'$**

Pendant le temps  $\delta t$ ,  $\frac{n^*}{6} u_{T'} s \delta t$  particules arrivent avec la quantité de mouvement  $-mu_{T'} \vec{e}_z$ , et ces mêmes particules en repartent avec la quantité de mouvement  $mu_{T'} \vec{e}_z$ ; ce qui donne un transfert de quantité de mouvement vers la paroi égal à :

$$\begin{aligned} \delta \vec{p}_{T'} &= \frac{n^*}{6} u_{T'} [(-mu_{T'} \vec{e}_z) - (+mu_{T'} \vec{e}_z)] s \delta t \\ &= -\frac{n^*}{6} u_{T'} m (u_T + u_{T'}) \vec{e}_z s \delta t. \end{aligned}$$



D'où la résultante  $\delta \vec{p}_T + \delta \vec{p}_{T'} = \frac{n^*}{6} u_T (mu_T - mu_{T'}) s \delta t \vec{e}_z$ , ce qui

correspond à une force  $\vec{F}$  de la forme :

$$\vec{F} = \frac{n^*}{6} s \alpha^2 \sqrt{T} (\sqrt{T} - \sqrt{T'}) \vec{e}_z = \frac{n^*}{6} s \alpha^2 T \left( 1 - \sqrt{\frac{T'}{T}} \right) \vec{e}_z,$$

qui est bien nulle si  $T = T'$ .

Si  $T' > T$ , les particules repartent de «  $T'$  » avec une vitesse plus grande que celles repartant de «  $T$  », d'où l'orientation de la force sur le schéma ci-dessus, conforme à l'expression trouvée.

Ce modèle approché est en bon accord avec l'expérience qu'il est possible de réaliser.

**3** Soit  $N$  le nombre de molécules de masse  $m$ . Écrivons que l'énergie totale se conserve :

$$\frac{1}{2}Nmv^2 + \frac{3}{2}Nk_B T_{\text{init}} = \frac{3}{2}Nk_B T_{\text{final}}.$$

$$\Delta T = \frac{mv^2}{3k} = \frac{Mv^2}{3R}.$$

On obtient  $v = 79 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette vitesse serait nettement plus faible avec des molécules plus lourdes.

**4** 1) Étudions d'abord le premier coup de pompe.

Au départ  $P = P_0$ ,  $p = P_0$ ,  $v = v_1$ ,  $\Sigma_1$  est fermé,  $\Sigma_2$  ouvert.

Dès que le piston recule, la pression  $p$  devient inférieure à  $P_0$  (on évolue à température constante), donc  $\Sigma_2$  se ferme et  $\Sigma_1$  s'ouvre.

La quantité de gaz dans l'ensemble réservoir + corps de pompe est constante. Quand  $v$  atteint  $v_2$ , on a :

$$P_1(v_2 + V) = P_0v_1 + P_0V \quad P_1 < P_0.$$

Ensuite, le piston avance :  $p$  devient supérieure à  $P_1$  et  $\Sigma_1$  se ferme.

Le réservoir reste à  $P_1$ . Dans le corps de pompe :

$$pv = P_1v_2 = \frac{P_0(v_1 + V)}{v_2 + V}v_2.$$

Donc  $p = P_0 \frac{v_1 + V}{v_2 + V} \frac{v_2}{v}$ ,  $p$  atteint  $P_0$  pour  $v = v_2 \frac{v_1 + V}{v_2 + V}$ ,

On vérifiera facilement que ce volume est supérieur à  $v_1$ . La soupape  $\Sigma_2$  s'ouvre donc lors du retour du piston. À la fin du premier coup de pompe  $p = P_0$ ,  $P = P_1$ .

Lors du deuxième coup de pompe, quand le piston recule,  $\Sigma_2$  se ferme immédiatement. Si on suppose que  $\Sigma_1$  reste fermé,  $p$  atteint  $p_f$  telle que :

$$P_0v_1 = p_f v_2 \quad p_f = P_0 \frac{v_1}{v_2}$$

$$p_f - P_1 = P_0 \frac{v_1}{v_2} - P_0 \frac{v_1 + V}{v_2 + V} = P_0 \frac{V(v_1 - v_2)}{v_2(v_2 + V)} < 0.$$

Donc  $\Sigma_1$  ne peut rester fermé tout le temps : elle s'ouvre quand  $p_f$  atteint  $P_1$ .

On a alors, quand  $v$  atteint  $v_2$  :

$$P_2(v_2 + V) = P_0v_1 + P_1V.$$

Dès que le piston avance,  $\Sigma_1$  se ferme. Dans le corps de pompe :

$$p = \frac{P_0v_1 + P_1V}{v_2 + V} \frac{v_2}{v}$$

$p$  atteint  $P_0$  pour  $v = \frac{P_0v_1 + P_1V}{v_2 + V} \frac{v_2}{P_0}$ .

Vérifions que ce volume est supérieur à  $v_1$ .

$$v - v_1 = \frac{(P_0v_1 + P_1V)v_2 - P_0(v_2 + V)v_1}{P_0(v_2 + V)} = \frac{V(P_1v_2 - P_0v_1)}{P_0(v_2 + V)} > 0.$$

Donc la soupape  $\Sigma_2$  s'ouvre lors du retour du piston.

À chaque coup de pompe, on peut renouveler ce raisonnement.

Ainsi, on obtient la relation de récurrence liant  $P_n$  et  $P_{n+1}$  :

$$P_{n+1}(v_2 + V) = P_0v_1 + P_nV.$$

2)  $P_{\text{lim}}$  doit vérifier  $P_{\text{lim}}(v_2 + V) = P_0v_1 + P_{\text{lim}}V$ .

Soit :  $P_{\text{lim}} = P_0 \frac{v_1}{v_2 + V}$ .

$P_{\text{lim}}$  est la pression atteinte au bout d'un nombre infini de coups de pompe.

3) On a donc :

$$P_{n+1} = \frac{P_0v_1 + P_nV}{v_2 + V}.$$

$$P_{n+1} - P_{\text{lim}} = \frac{P_0v_1 + P_nV}{v_2 + V} - P_0 \frac{v_1}{v_2 + V} = \frac{P_n v_2 V - P_0 v_1 V}{v_2(v_2 + V)} = \frac{V}{v_2 + V} (P_n - P_{\text{lim}}).$$

Soit  $P_n - P_{\text{lim}} = (P_0 - P_{\text{lim}}) \left( \frac{V}{v_2 + V} \right)^n$ .

$$P_n = (P_0 - P_{\text{lim}}) \left( \frac{V}{v_2 + V} \right)^n + P_{\text{lim}}.$$

L'existence d'un volume résiduel non nul  $v_1$  interdit de vider totalement le réservoir.

**5** 1) Lors du choc entre deux particules de masses  $m_1$  et  $m_2$ , la quantité de mouvement totale du système formé par les deux particules se conserve. De plus, le choc étant élastique, on a conservation de l'énergie cinétique totale. Avec des valeurs algébriques pour les vitesses, il vient :

$$\begin{cases} m_1v_1 + m_2v_2 = m_1v'_1 + m_2v'_2 \\ \frac{m_1}{2}v_1^2 + \frac{m_2}{2}v_2^2 = \frac{m_1}{2}v'^2_1 + \frac{m_2}{2}v'^2_2 \end{cases}$$

On en déduit les vitesses  $v'_1$  et  $v'_2$  :

$$v'_1 = \frac{(m_1 - m_2)v_1 + 2m_2v_2}{m_1 + m_2} \quad \text{et} \quad v'_2 = \frac{(m_2 - m_1)v_2 + 2m_1v_1}{m_1 + m_2}$$

$$\Delta \mathcal{E}_{k_1} = \frac{1}{2}m_1(v'^2_1 - v_1^2)$$

$$= \frac{m_1}{2(m_1 + m_2)^2} \left( 4m_2(m_1 - m_2)v_1v_2 + 4m_2^2v_2^2 - 4m_1m_2v_1^2 \right)$$

$$\Delta \mathcal{E}_{k_2} = \frac{1}{2}m_2(v'^2_2 - v_2^2)$$

$$= \frac{m_2}{2(m_1 + m_2)^2} \left( 4m_1(m_2 - m_1)v_1v_2 + 4m_1^2v_1^2 - 4m_1m_2v_2^2 \right).$$

2) Après un grand nombre de chocs,

$\langle \Delta \mathcal{E}_{k_1} \rangle = \langle \Delta \mathcal{E}_{k_2} \rangle = 0$ , (pas de transfert d'énergie cinétique entre les deux types de molécules).

De plus  $\langle v_1v_2 \rangle = 0$  car autant de particules 1 et 2 ont un produit de vitesses  $v_1v_2$  ou  $-v_1v_2$ .

On obtient  $\langle m_2v_2^2 \rangle = \langle m_1v_1^2 \rangle$ .

Soit :  $\frac{1}{2}m_2 \langle v_2^2 \rangle = \frac{1}{2}m_1 \langle v_1^2 \rangle$ .

Ainsi, à l'équilibre, la température cinétique des deux types de particules est la même, ce qui justifie sa définition.

# Corrigés

6

1) Différentions l'équation d'état du gaz en gardant la pression constante :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)dV_m - (V_m - b)\frac{2a}{V_m^3}dV_m = RdT.$$

$$P + \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m - b}, \text{ d'où :}$$

$$dV_m \left( \frac{RT}{V_m - b} - \frac{2a(V_m - b)}{V_m^3} \right) = RdT.$$

On en déduit :

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = \frac{RV_m^3(V_m - b)}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}.$$

$$\text{Or } \alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P.$$

$$\alpha = \frac{RV_m^2(V_m - b)}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}.$$

De même, on peut différentier l'équation d'état à température constante :

$$(V_m - b)dP + \left(P + \frac{a}{V_m^2} - \frac{2a(V_m - b)}{V_m^3}\right)dV_m = 0.$$

$$dV_m \left( \frac{RT}{V_m - b} - \frac{2a(V_m - b)}{V_m^3} \right) = -(V_m - b)dP.$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T = -\frac{(V_m - b)^2 V_m^3}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}.$$

$$\text{Or : } \chi_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T.$$

$$\chi_T = \frac{(V_m - b)^2 V_m^2}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}.$$

2) Pour  $n$  moles :  $V = nV_m$

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

3) a) Pour  $n$  moles,  $U = nU_m = nf(T) - n\frac{a}{V_m}$ .

En faisant apparaître le volume  $V$ , il vient :

$$U = nf(T) - \frac{n^2 a}{V}.$$

$$\text{b) } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nf'(T).$$

On constate que  $C_V$  ne dépend pas de  $V$ .

7

1) Si on veut que la taille du trou ne modifie pas la distribution des vitesses, il faut que l'agitation thermique continue de régir les phénomènes (hypothèse du chaos moléculaire) : les chocs entre particules ne doivent pas être perturbés. Pour cela, les dimensions du trou doivent être faibles devant la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs (que l'on appelle « libre parcours moyen »). Ainsi, si le trou est suffisamment petit, il n'y a pas de mouvement d'ensemble des particules vers le trou.

2) Il faut faire la différence entre les particules qui passent de  $(E)$  à  $(E')$  et celles qui passent de  $(E')$  à  $(E)$ . Comme la température est identique dans les deux enceintes, les vitesses quadratiques moyennes le sont aussi. L'exercice commenté indique que  $N\frac{Su}{6V}$  particules passent de  $(E)$  à  $(E')$  et  $N'\frac{Su}{6V}$  de  $(E')$  à  $(E)$  par unité de temps. On obtient bien par différence :

$$-\frac{dN}{dt} = (N - N')\frac{Su}{6V}.$$

3) On a de même  $-\frac{dN'}{dt} = (N' - N)\frac{Su}{6V}$ .

$$\text{Donc } \frac{d}{dt}(N + N') = 0$$

$N + N' = N_A$  (conservation du nombre de particules).

$$\text{D'où : } -\frac{dN}{dt} = (2N - N_A)\frac{Su}{6V}.$$

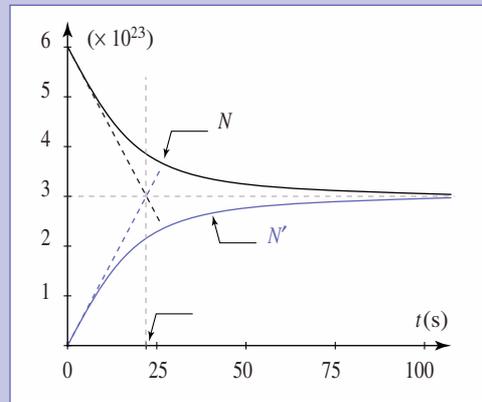
$$\frac{dN}{dt} + \frac{SuN}{3V} = N_A\frac{Su}{6V}.$$

À  $t=0$ ,  $N = N_A$ , donc :

$$N(t) = \frac{N_A}{2} \left(1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right)\right)$$

$$\text{et } N'(t) = \frac{N_A}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right)\right) \text{ avec } \tau_C = \frac{3V}{Su}.$$

Les courbes sont données ci-dessous :  $N$  et  $N'$  tendent bien vers  $\frac{N_A}{2}$  à l'infini (équilibre statistique).



4) Le temps caractéristique du phénomène est  $\tau_C = \frac{3V}{Su}$  : lorsque  $t$  est de l'ordre de grandeur de quelques  $\tau_C$ , l'équilibre statistique est établi.

L'application numérique donne ici  $\tau_C \approx 21$  s.

On peut faire les remarques suivantes :

- $\tau_C$  est d'autant plus grand que  $S$  est petit : si le trou est petit, l'équilibre statistique s'établit lentement ;
- $\tau_C$  est d'autant plus grand que  $u$  est faible : l'équilibre s'établira d'autant plus vite que l'agitation thermique (donc  $u$ ) est importante. On se souvient que  $u$  est proportionnel à  $\sqrt{T}$  et inversement proportionnel à  $\sqrt{m}$ . Ceci est bien en accord avec une analyse qualitative du phénomène ;
- $\tau_C$  est d'autant plus grand que  $V$  est grand : plus la densité moléculaire est faible, plus le libre parcours moyen est important et donc grand devant les dimensions du trou.

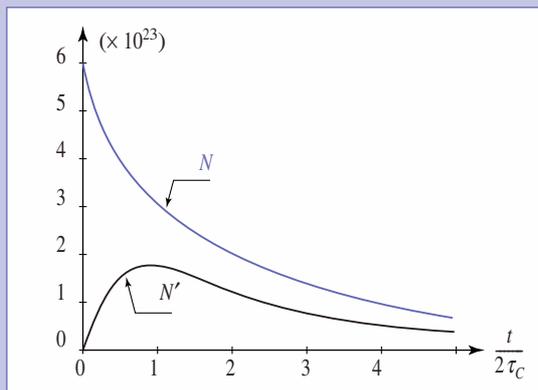
**5) a)** Puisque ( $E'$ ) est ouvert d'un autre trou par rapport aux questions précédentes, on peut penser que :

- $N'$  est toujours inférieur à  $N$  (il l'était déjà au **3**),
- $N'$  passe par un maximum inférieur à  $\frac{N_A}{2}$  (à  $t=0$ , et pour  $t \rightarrow \infty$ ,  $N'=0$ );
- $N$  est toujours décroissante (comme en **3**);
- les pentes à l'origine de  $N$  et  $N'$  sont opposées :

pour  $t=0$ , il n'y a pas encore de particules en ( $E'$ ) donc le deuxième trou n'intervient par pour  $t=0^+$ .

Les instructions MAPLE pour le tracé, ainsi que les courbes sont données ci-dessous (elles sont tracées en fonction de  $u = \frac{t}{2\tau_c}$ ):

```
eqs := D(x)(u)=(y(u)-x(u)), D(y)(u)=(x(u)-2*y(u));
# définition de l'ensemble des équations définissant le système.
Z := dsolve({eqs, x(0)=6*10^23, y(0)=0}, {x(u), y(u)}, numeric);
# solutions données sous forme numérique.
with(plots): # ouverture du package plot. odeplot (Z, [[u, x(u)], [u, y(u)]], 0..5);
# tracé des solutions.
```

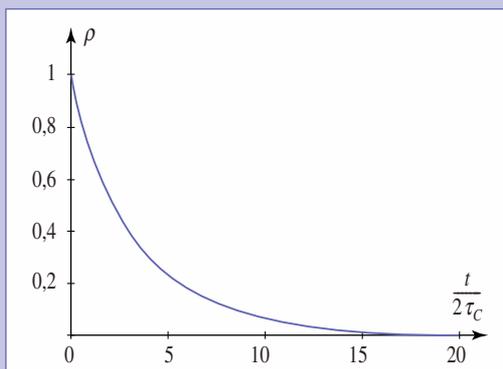


En effet, on a alors :

$$\frac{dN}{dt} = (N' - N) \frac{1}{2\tau_c} \quad \text{et} \quad \frac{dN'}{dt} = (N - 2N') \frac{1}{2\tau_c},$$

$$\text{soit :} \quad \frac{dN}{du} = (N' - N) \quad \text{et} \quad \frac{dN'}{du} = (N - 2N').$$

**b)** Pour  $t=0^+$ ,  $\rho=1$ . Lorsqu'un temps suffisamment long (devant  $\tau_c$ ) se sera écoulé, les particules de l'isotope le plus lourd seront majoritaires dans ( $E'$ ) puisque  $\tau_c$  est fonction croissante de la masse  $m$  des particules. La courbe donnant  $\rho(u)$  est tracée ci-dessous :



**c)** Ce type de séparation isotopique est utilisé pour les deux isotopes naturels de l'uranium  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ .

Les minerais sont d'abord transformés en gaz  $\text{UF}_6$ ; les  $^{235}\text{UF}_6$  et  $^{238}\text{UF}_6$  passent ensuite dans des séries de « tamis moléculaires » dont le principe repose sur les phénomènes décrits dans cet exercice (on procède aussi par ultracentrifugation de ces gaz).

**8**

**1)** Le volume molaire  $V_m$ , pour un gaz en équilibre interne (répartition homogène de particules), s'écrit  $V_m = \frac{V}{n}$ , où  $V$  est le volume offert à la quantité de matière,  $n$ , de gaz. Comme  $P$  et  $T$  sont des grandeurs extensives,

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

$a$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$  et  $b$  en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Ces deux quantités sont déterminées expérimentalement par des mesures thermoélastiques; ce sont donc des coefficients propres au gaz et à l'intervalle de température et de pression étudiés.

$R$  est une constante universelle qui correspond à la limite, pour une température donnée, du produit  $PV_m$  quand  $P$  tend vers zéro. Cette limite est commune à tous les gaz.

**2)** Le coefficient de compressibilité isotherme d'un fluide est :

$$\chi_T = \left(-\frac{1}{V_m}\right) \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T.$$

En différenciant l'équation d'état à température constante, on obtient :

$$dP = \left[\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}\right] dV_m, \text{ soit, à } T \text{ constante :}$$

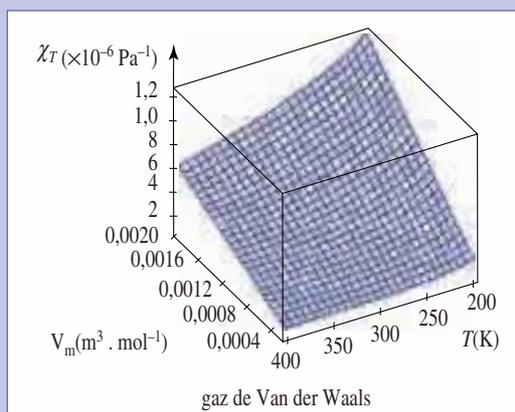
$$\chi_T = -\left(\frac{1}{V_m}\right) \left(\frac{dV_m}{dP}\right) = \frac{1}{-\frac{2a}{V_m^2} + \frac{RTV_m}{(V_m - b)^2}}. \quad (1)$$

Pour le gaz parfait, le calcul conduit à  $\chi_T = \frac{V_m}{RT} = \frac{1}{P}$ .

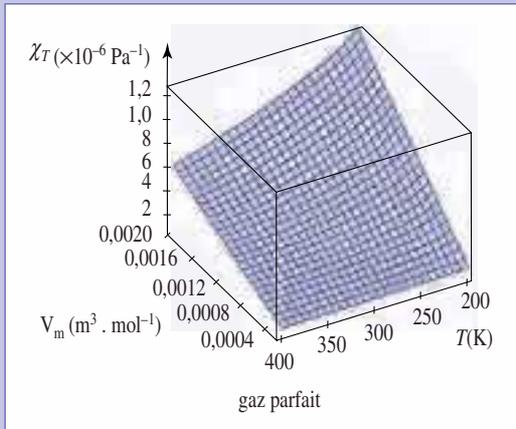
On voit bien que si on fait :

- $a=0$  et  $b=0$  dans l'expression **(1)**, on trouve le coefficient du gaz parfait;
- tendre  $V_m$  vers l'infini pour  $T$  fixé, la limite de  $\chi_T$ , Van der Waals est bien égale à  $\chi_T$ , gaz parfait.

**3)** Le coefficient de compressibilité isotherme est ici tracé en fonction de  $V_m$  (en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et de  $T$  (en K). La première nappe correspond au gaz de Van der Waals et la seconde au gaz parfait. Les deux nappes ne diffèrent que pour de fortes valeurs de pression (de l'ordre de 40 bars à  $t=200$  K).



# Corrigés



**4) a)**  $PV_m = RT + bP - \left(\frac{a}{V_m}\right)\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)$ .

Aux faibles pressions :  $b \ll V_m$  et  $PV_m \approx RT$ .

En ne gardant que les termes du premier ordre en  $P$  :

$$PV_m \approx RT + P\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

Ainsi  $B(T) = \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2}$ .

**b)** Pour les courbes envisagées, et aux faibles pressions,  $B(T)$  est positif pour  $H_2$  et négatif pour le dioxygène et le diazote. Le domaine de validité du modèle proposé est fonction du gaz considéré.

Pour  $T$  donnée, la pente de  $PV_m$  en fonction de  $P$  est égale à  $RTB(T)$  dans le modèle du **a)**. Elle devrait rester constante. Ceci n'est valable que pour un domaine de quelques bars pour  $N_2$  et  $O_2$ . En revanche, on peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de bars pour  $H_2$ .

Remarque : Les valeurs de **a)** et **b)** proposées dans cet exercice sont celles du dioxygène.

9

**1)** L'équation d'état s'écrit :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

En posant  $V = \frac{y}{P}$ , il vient :

$$\left(P + \frac{aP^2}{y^2}\right)\left(\frac{y}{P} - b\right) = RT$$

Soit :  $y^3 - y^2(RT + bP) + yaP - abP^2 = 0$ . (1)

**2) a)** À  $T$  constante, on différencie la relation précédente :

$$[3y^2 - 2y(RT + bP) + aP]dy + (-by^2 + ya - 2abP)dP = 0$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T = \frac{y^2b - ya + 2abP}{3y^2 - 2y(RT + bP) + aP}$$

Pour un gaz parfait,  $\left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T = 0$  car  $y = PV = RT$  pour le gaz parfait.

On aura donc un comportement local de gaz parfait pour  $CO_2$  lorsque :

$$by^2 - ya + 2abP = 0 \quad (2)$$

**b)** Cette équation définit, dans les coordonnées d'Amagat, une parabole coupant l'axe ( $Oy$ ) pour  $y = 0$  et  $y = \frac{a}{b}$ , et d'axe focal  $y = \frac{a}{2b}$  (cf. schéma ci-après).

**3)** Cette température correspond à une pression quasi nulle ; les deux points possibles de la courbe sont ceux qui sont communs à l'axe  $P = 0$ , mais il faut éliminer le point  $(0; 0)$  (cf. énoncé) ; on lit alors  $y_M = \frac{a}{b}$  et, comme  $y_M = RT_M$ , on en déduit :

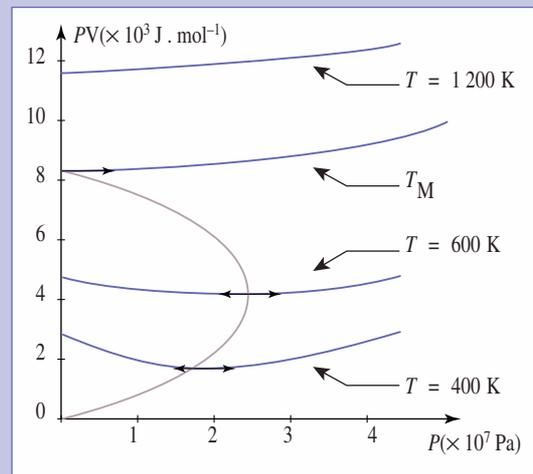
$$T_M = \frac{1a}{Rb}, \text{ soit numériquement } T_M = 1026 \text{ K.}$$

**4)** Les isothermes correspondants à  $T < T_M$  admettent un minimum en  $y$ . Ce minimum est aussi – par construction – sur la parabole déjà tracée.

À l'intérieur de cette parabole la pente des isothermes est négative, et à l'extérieur elle est positive.

Donc à l'intérieur des courbes, pour  $T$  fixée,  $\left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T < 0$ , soit  $\left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)_T < 0$ ,

soit  $V + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$ , et finalement  $\chi_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) > \frac{1}{P}$ . Or, pour un gaz parfait  $\chi_T = \frac{1}{P}$ , ce qui démontre le résultat cherché.



Remarque : Pour tracer ces courbes avec le logiciel MAPLE on peut déclarer les équations (1) et (2) sous forme d'expressions et utiliser la commande `plots[implicitplot]`.

# Statique des fluides

# 3

## Introduction

*Nous nous proposons, dans ce chapitre, de comprendre la notion importante de pression dans un fluide quelconque. Cette pression a pour origine le mouvement désordonné des particules et les interactions qui existent entre ces particules.*

*Elle n'est généralement pas uniforme dans un volume : ceci nous permettra de mettre en évidence le théorème d'Archimède.*

## O B J E C T I F S

- Fluides : liquides et gaz.
- Forces subies par un fluide au repos.
- Statique des fluides compressibles et incompressibles.
- Actions mécaniques exercées par un fluide au repos.

## P R É R E Q U I S

- Milieu continu.
- Équation d'état.
- Pression.

## L'état fluide

### 1.1. Fluides : liquides et gaz

#### 1.1.1. Milieu continu, équation d'état

Un fluide est décrit par des variables d'état intensives :

masse volumique  $\rho$ , pression  $P$ , température  $T$ , ...

Ces variables sont définies localement (calculées sur des volumes mésoscopiques) et varient continûment à l'échelle macroscopique : *un fluide est un milieu continu.*

Le fluide est décrit par une équation d'état  $f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0$  ou  $g(P, \rho, T) = 0$ .

Les états liquides et gazeux des fluides peuvent être distingués par quelques ordres de grandeur. Ceux-ci nous permettront certaines approximations lors de l'étude de la statique des fluides.

#### 1.1.2. Densité particulaire et masse volumique

fluide	état (300 K, $10^5$ Pa)	masse molaire $M$ (kg · mol <sup>-1</sup> )	masse volumique $\rho$ (kg · m <sup>-3</sup> )	densité particulaire $n_V$ (m <sup>-3</sup> )
air	gaz	$29 \cdot 10^{-3}$	1,3	$2,7 \cdot 10^{25}$
eau	gaz	$18 \cdot 10^{-3}$	0,80	$2,7 \cdot 10^{25}$
eau	liquide	$18 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^{28}$

#### Doc. 1.

Les gaz apparaissent ainsi environ mille fois moins denses que les liquides dans des conditions ordinaires de température et de pression (*doc. 1*).

#### 1.1.3. Compressibilité

L'aptitude d'un fluide à diminuer de volume quand la pression augmente est liée au coefficient de compressibilité que nous avons défini au *chapitre 2* dans

le cas d'une évolution isotherme :  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ .

Rappelons les résultats suivants :

- dans le cadre du modèle du gaz parfait  $\chi_T = \frac{1}{P}$  ;
- dans le cadre du modèle de la phase condensée idéale :  $\chi_T = 0$ .

Par exemple sous pression atmosphérique  $P = 10^5$  Pa.

	air	eau	mercure
densité = $\frac{\text{masse volumique (kg · m}^{-3}\text{)}}{1\,000}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1	13,6
$\chi_T$ (Pa <sup>-1</sup> )	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$

#### Doc. 2.

Les gaz et les liquides constituent des fluides. Les premiers sont beaucoup moins denses (environ mille fois moins) et beaucoup plus compressibles ( $\chi_{T, \text{gaz}} \approx 1 \text{ bar}^{-1} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$  et  $\chi_{T, \text{liquide}} = 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ ) que les seconds dans des conditions usuelles de température et de pression.

## Application 1

### Lien entre la compressibilité et la variation de masse volumique

1) Déterminer la relation liant la compressibilité d'un fluide à l'augmentation relative de sa masse volumique causée par une variation de pression.

2) Quelle est la masse volumique de l'eau au fond d'un océan ( $P = 3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ ) en considérant que  $\chi_T \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}$  et  $\rho_0 = 1\,000 \text{ kg/m}^3$  pour l'eau sous pression atmosphérique ?

1) La compressibilité est une grandeur intensive. Nous pouvons donc la calculer pour une quantité de matière choisie arbitrairement, par exemple celle correspondant à l'unité de masse.

$$\text{Alors } V = \frac{1}{\rho} \cdot \chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\rho \left( \frac{\partial \left( \frac{1}{\rho} \right)}{\partial P} \right)_T \text{ soit :}$$

$$\chi_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T.$$

2) En supposant que la variation de masse volumique est suffisamment petite,  $\chi_T = \frac{1}{\rho_0} \frac{\Delta \rho}{\Delta P}$  avec  $\Delta \rho$  variation

de la masse volumique  $\Delta \rho = \rho_0 \chi_T \Delta P \approx 15 \text{ kg/m}^3$ . Soit une masse volumique de l'eau  $\rho = 1,015 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  au fond de l'océan. Cette variation est très faible. La masse volumique de l'eau peut être considérée comme constante dans l'océan.

## 1.2. Interactions dans un fluide

### 1.2.1. Interactions au niveau moléculaire

Nous pouvons séparer les interactions sur les particules composant un fluide en trois types :

- les forces entre particules du fluide, attractives à une distance de quelques nanomètres et répulsives à très courte distance (*doc. 3*) ;
- les forces entre particules du fluide et éléments de la paroi limitant le fluide responsables de la force de pression sur la paroi ;
- les forces à grande distance s'exerçant sur les particules du fluide. Nous étudierons dans ce chapitre le cas de la pesanteur.

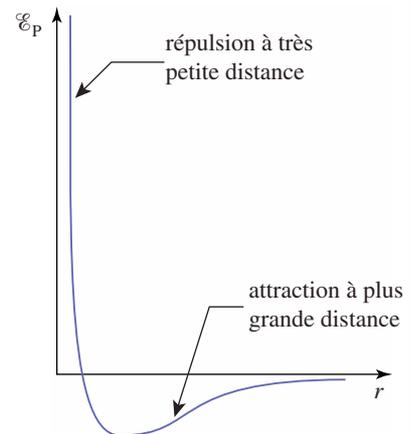
### 1.2.2. Interactions au niveau mésoscopique

Imaginons un volume de fluide  $d\tau$  petit à l'échelle macroscopique mais suffisamment grand à l'échelle microscopique. (*cf. chapitre 1, § 3*).

À des fluctuations non mesurables près, ce volume contient le même nombre de molécules, le nombre de molécules sortant de ce volume est compensé par le nombre de molécules entrant dans ce même volume.

Que deviennent les forces entre les particules constituant l'élément de volume  $d\tau$  ?

- La résultante des forces entre les particules appartenant à ce volume est nulle d'après le principe de l'action et de la réaction.



**Doc. 3.** Énergie potentielle d'interaction  $\mathcal{E}_p$  en fonction de la distance intermoléculaire  $r$  : l'ordre de grandeur de la distance d'interaction répulsive est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , celle d'interaction attractive est dix fois plus grande.

• La résultante des forces entre particules du fluide extérieures au volume  $d\tau$  et celles appartenant à ce volume n'est pas nulle. Nous verrons comment la prendre en compte dans le paragraphe suivant.

• La résultante des forces à grande distance sur les particules de l'élément  $d\tau$  peut être décrite par une force  $d\vec{F}_V = \vec{f}_V d\tau$ , la grandeur  $\vec{f}_V = \frac{d\vec{F}_V}{d\tau}$  est la densité volumique de forces.

Pour le champ de pesanteur,  $d\vec{F}_V = dm\vec{g}$  où  $dm$  est la masse du volume  $d\tau$ , d'où  $\vec{f}_V = \frac{dm}{d\tau}\vec{g} = \rho\vec{g}$ .

## 2 Le fluide au repos

### 2.1. Pression du fluide

#### 2.1.1. Mise en évidence des efforts exercés par un fluide sur une surface

Il existe de nombreux capteurs de pression. Ils sont parfois très miniaturisés comme ceux existant dans certaines montres utilisées par les randonneurs en montagne (pour connaître leur altitude) ou par les plongeurs (pour connaître leur profondeur). Les sensibilités de ces deux capteurs, comme nous le verrons par la suite, sont très différentes.

Leur fonctionnement repose sur le principe suivant : il faut pouvoir mesurer une grandeur proportionnelle aux efforts subis par une surface.

Les anciens baromètres, purement mécaniques, donnaient une grandeur proportionnelle à la déformation de cette surface (baromètre anéroïde, doc. 4).

Actuellement, il est possible d'obtenir une grandeur électrique proportionnelle à la déformation de cette surface avec un déplacement négligeable de celle-ci, par l'utilisation de jauges de contraintes (doc. 5).

Plongeons la sonde représentée sur le document 6 dans l'eau ; nous observons une indication de « contrainte » subie par la surface sensible qui :

- dépend de la profondeur d'immersion dans le liquide ;
- ne dépend pas de l'orientation de cette surface dans le liquide.

Nous pouvons en déduire que le fluide exerce une force sur la surface  $S$  immergée.

Cette force est :

- normale à la surface ;
- dirigée vers l'intérieur de la sonde ;
- d'intensité indépendante de l'orientation de la surface (isotropie de la pression).

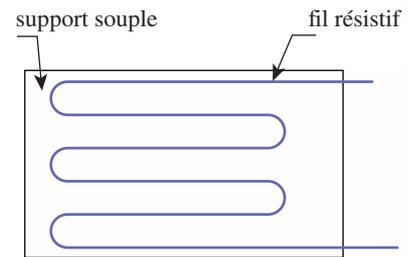
En prenant des sondes de surfaces différentes, il est possible de montrer que cette force est proportionnelle à la surface.

#### 2.1.2. Effort de surface sur un volume de fluide au repos

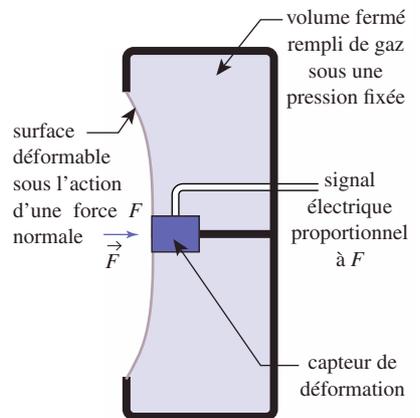
Rappelons la définition de la pression (vue au chapitre 2) : à l'aide de mesures manométriques, la force pressante, qui serait exercée sur une surface d'épreuve (capsule manométrique) placée en  $M$  de surface  $dS$  et de vecteur normal à la



Doc. 4. Baromètre anéroïde.



Doc. 5. Jauge de contrainte : sous l'action d'une déformation du support, la longueur du fil et donc sa résistance varient.



Doc. 6. Schéma du fonctionnement d'une sonde barométrique.

surface  $\vec{n}$  orienté du fluide vers la surface, a pour expression  $d\vec{f} = P(M) dS\vec{n}$  où  $P(M)$  représente la pression au point  $M$ .

Considérons un fluide au repos dans lequel une surface fictive  $\Sigma$  fermée, sans contact avec les parois, délimite deux domaines dans le fluide : l'intérieur et l'extérieur de  $\Sigma$ .

- La résultante des forces entre particules intérieures à la surface  $\Sigma$  est nulle.
- La résultante des actions entre particules intérieures et extérieures sont à courte portée donc localisées au voisinage de la surface  $\Sigma$ .
- Sous l'action de l'agitation thermique, les particules entrent et sortent du volume limité par la surface  $\Sigma$  en créant un transfert de la quantité de mouvement. Le nombre de particules entrant et sortant est identique à des fluctuations non mesurables près.

Prenons un élément de surface  $dS$  en un point  $M$  quelconque de  $\Sigma$ .

Nous admettrons les résultats suivants :

- les actions des particules extérieures à  $\Sigma$  au voisinage de  $dS$  et les transferts de quantité de mouvement dus aux particules traversant la surface  $dS$  sont équivalents à une force  $d\vec{F}_S = \vec{f}_S dS$  s'exerçant sur la surface  $dS$  de la surface  $\Sigma$  (doc. 7) ;
- lorsque le fluide est au repos cette force est normale à  $dS$  et  $\vec{f}_S = -P(M)\vec{n}$  où  $P(M)$  est la pression définie au chapitre 1.

Ceci permet de définir le fluide limité par la surface  $\Sigma$  comme un système fermé, c'est-à-dire n'échangeant pas de matière avec l'extérieur : les transferts de quantité de mouvement liés à l'agitation thermique sont pris en compte dans la pression.

**Soit  $\Sigma$  une surface quelconque d'un fluide au repos. Les phénomènes microscopiques internes au fluide ont une action équivalente à une force de surface sur un système fermé limité par  $\Sigma$ . Cette force de surface est liée à la pression  $P(M)$  en un point quelconque de  $\Sigma$  par**

$$d\vec{F} = -P(M) dS\vec{n}.$$

**$d\vec{F}$  est la contribution à cette force de l'élément de surface  $dS$  au voisinage de  $M$  et  $\vec{n}$  le vecteur unitaire normal à  $dS$  sortant de  $\Sigma$  (doc. 8). La pression est une grandeur scalaire donc indépendante de la direction du vecteur  $\vec{n}$ .**

Rappelons que pour un fluide en mouvement, la force de surface n'est pas normale à l'élément de surface  $dS$  (cf. chapitre 1, § 1.4.2).

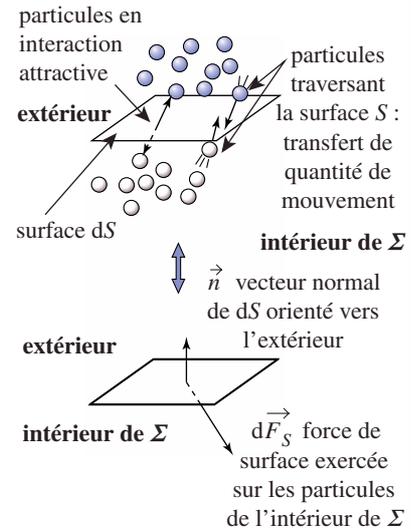
### 2.1.3. Origine de la pression

La pression d'un fluide peut s'écrire sous la forme  $P = P_C + P_m$ . Ces deux termes recouvrent les phénomènes suivants :

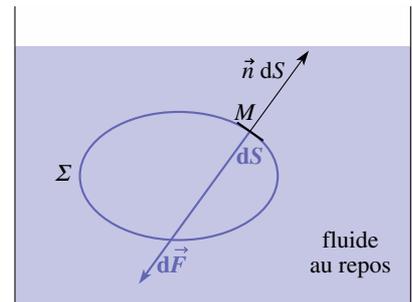
- les transferts de quantité de mouvement (pour le terme  $P_C$ ) ;
- les interactions attractives entre les particules de part et d'autre de la surface (pour le terme  $P_m$ ).

Seul le premier terme existe dans le cas du gaz parfait. Il correspond à la pression cinétique notée  $P_C$ , positive étudiée au chapitre 2.

Le deuxième terme correspondant à des attractions entre molécules est la pression moléculaire notée  $P_m$  qui est négative.



Doc. 7.



Doc. 8. La force  $d\vec{F}$  est due à l'action des particules extérieures à  $\Sigma$  sur les particules intérieures à  $\Sigma$  :  $d\vec{F} = -P\vec{n} dS$ .

# Application 2

## Ordre de grandeur de la pression moléculaire pour un gaz et un liquide.

Admettons que la relation reliant la pression à la température du gaz parfait permet de déterminer la pression cinétique. Soit :

$$P_C = \frac{n}{V}RT$$

où  $n$  est le nombre de moles de fluide et  $V$  le volume du fluide.

Calculer la pression moléculaire dans les cas suivants (doc. 9).

	dioxygène à 25 °C	dioxygène à 25 °C	eau à 25 °C	eau à 25 °C
pression (bar)	1	20	1	20
masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	1,275	25,80	1 004	1 005

### Doc. 9.

Masse molaire de l'eau : 18,0 g/mol ; masse molaire du dioxygène : 32,0 g/mol.

La pression cinétique est donnée par :

$$P_C = \frac{n}{V}RT = \frac{\rho}{M}RT$$

( $\rho$  masse volumique,  $M$  masse molaire) et la pression moléculaire par  $P_m = P - P_C$ .

En complétant le tableau (doc. 10), nous remarquons que la pression moléculaire est toujours négative.

Elle est négligeable devant la pression cinétique pour le dioxygène alors qu'elle est pratiquement l'opposé de la pression cinétique pour l'eau.

	dioxygène à 25 °C	dioxygène à 25 °C	eau à 25 °C	eau à 25 °C
pression (bar)	1	20	1	20
pression cinétique (bar)	1,0005	20,246	1 401	1 402
pression moléculaire (bar)	-0,0005	-0,246	-1 399	-1 382

### Doc. 10.

Ceci est général :

- pour un gaz, la pression moléculaire est négligeable devant la pression cinétique et  $P \approx P_C$  l'égalité correspond au modèle du gaz parfait.

Les interactions attractives entre molécules sont négligeables car la distance entre molécules de l'ordre de quelques nanomètres est grande devant la distance caractéristique des interactions moléculaires ;

- pour un liquide, la pression est négligeable devant la pression cinétique :

$$\frac{P}{P_C} \approx \frac{P}{|P_m|} \ll 1.$$

Les interactions attractives entre molécules sont très importantes car la distance entre molécules est de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres.

## 2.1.4. « Équivalent volumique » des forces de pression

Considérons un cas particulier de fluide homogène où la pression n'est pas uniforme mais est fonction de la coordonnée  $z$  d'un système d'axes  $(Oxyz)$ . Notons  $P(z)$  cette pression.

Calculons la résultante des forces de pression exercées sur un petit parallélépipède rectangle de fluide de volume  $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$  (doc. 11). Le point  $M_1$  a pour cote  $z$  et le point  $M_2$  :  $z + dz$ .

Comme la pression est indépendante des coordonnées  $x$  et  $y$ , les forces de pression sur les faces (a) et (c) se compensent. De même, celles sur les faces (b) et (d) se compensent.

Ce n'est pas le cas des faces (1) et (2) car la pression au niveau de ces faces est différente.

- Sur la face (1) contenant  $M_1$ ,

$$d\vec{F}_1 = +P(z) \cdot dx \cdot dy \vec{u}_z$$

car la face (1) a pour surface  $dx \cdot dy$  et car le vecteur normal sortant au volume  $d\tau$  est  $-\vec{u}_z$  pour cette face.

- Sur la face (2) contenant  $M_2$ ,

$$d\vec{F}_2 = -P(z + dz) \cdot dx \cdot dy \vec{u}_z.$$

Le vecteur normal sortant au volume  $d\tau$  est  $\vec{u}_z$  pour cette face.

Calculons la résultante des forces de pression exercées sur le volume  $d\tau$ :

$$d\vec{F} = d\vec{F}_1 + d\vec{F}_2 = (-P(z + dz) + P(z)) \cdot dx \cdot dy \vec{u}_z.$$

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

$$\text{donc : } d\vec{F} = -\frac{dP}{dz} \cdot dx \cdot dy \cdot dz \vec{u}_z = -\frac{dP}{dz} \vec{u}_z d\tau.$$

Cette force est identique à celle que subirait le volume  $d\tau$  s'il était soumis à une force volumique de densité volumique  $\vec{f}_V = -\frac{dP}{dz} \vec{u}_z$ .

#### Remarques

- L'équivalent volumique des forces de pression a été démontré dans le cas particulier où la pression était fonction d'une seule coordonnée  $z$ . Dans le cas général, cette formule devient :

$$\vec{f}_V = -\vec{\text{grad}}P.$$

- L'équivalent volumique des forces de pression est utilisable pour calculer la résultante et le moment des forces de pression sur un volume  $V$  de fluide. En revanche, il n'est pas utilisable pour calculer le travail des forces pressantes.

#### 2.1.5. Interface entre deux fluides

Nous avons introduit la pression d'abord à partir de la force exercée sur la paroi limitant le fluide.

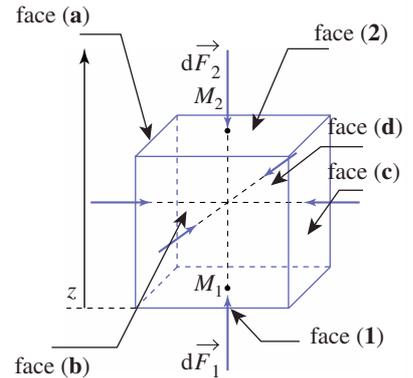
Nous avons ensuite généralisé cette notion à l'ensemble des points d'un fluide. Nous avons supposé dans le paragraphe précédent que la pression est une fonction continue à l'intérieur d'un fluide homogène.

Qu'en est-il à l'interface entre deux milieux ? Y a-t-il égalité des pressions entre les points  $M_1$  et  $M_2$  du document 12 ? La réponse est en général non ! Il n'y a aucune raison qu'il y ait égalité des pressions car les interactions entre les molécules du fluide (1) et celles du fluide (2) ne sont pas équivalentes. Ceci explique le fait qu'une goutte d'eau posée sur un support imperméable ne s'étale pas, que l'eau et l'huile ne se mélangent pas...

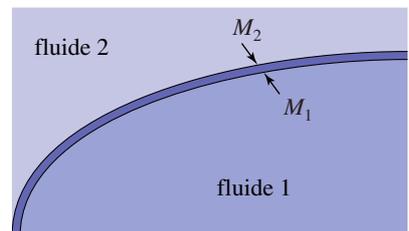
Ces phénomènes peuvent être pris en compte en utilisant la notion de tension superficielle.

Heureusement, dans une majorité des cas, la différence de pression est négligeable. C'est le cas, en particulier, si l'interface est pratiquement plane.

**Nous supposons que la pression est continue à l'interface entre deux fluides pour tous les systèmes que nous étudierons.**



**Doc. 11.** Forces de pression sur un parallélépipède  $dx dy dz$  de fluide.



**Doc. 12.** Interface entre deux fluides.

# Application 3

## Continuité de la pression à l'interface entre deux fluides dans un champ de pesanteur

Considérons l'interface entre deux fluides (1) et (2) et modélisons-la par une couche de fluide de masse volumique  $\rho$  et d'épaisseur  $h$  très faible (doc. 13) Négligeons tout phénomène de surface, si bien que les seules actions sur l'interface sont les pressions des deux fluides et la force de pesanteur.

1) Écrire l'équation du mouvement d'un élément de surface  $dS$  d'interface.

2) En utilisant le fait que  $h$  est très petit, montrer l'égalité des pressions des fluides (1) et (2) au niveau de l'interface.

1) L'élément de surface  $dS$  est soumis aux forces de pression  $P_1 dS \vec{n}$  de la part du fluide (1) et  $-P_2 dS \vec{n}$  de la part du fluide (2). Il est de plus soumis à son poids  $dm \vec{g} = \rho h dS \vec{g}$ .

L'application du principe fondamental de la dynamique à l'élément d'interface donne :

$$dm \vec{a} = dm \vec{g} + (P_1 - P_2) dS \vec{n}$$

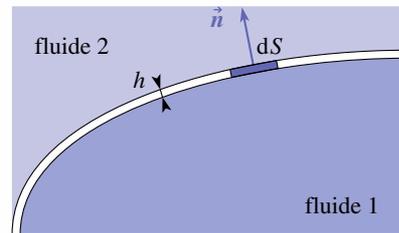
où  $\vec{a}$  est son accélération.

Ceci s'écrit encore :

$$\rho h (\vec{a} - \vec{g}) = (P_1 - P_2) \vec{n}.$$

2) Comme  $h$  est très petit :  $\rho h (\vec{a} - \vec{g}) \approx \vec{0}$ . Ceci conduit à  $P_1 = P_2$ .

Il y a continuité des pressions à l'interface entre deux fluides (en mouvement ou non) dans le champ de pesanteur.



Doc. 13. Interface entre deux fluides.

## 2.2. Équation fondamentale de la statique des fluides dans le champ de pesanteur

À quelle condition un fluide est-il à l'équilibre dans le champ de pesanteur ?

Il faut, quel que soit le volume de fluide considéré, que la résultante des actions sur ce volume soit nulle. Ces actions sont :

- la résultante des forces de pression sur ce volume ;
- le poids du volume de fluide étudié.

Ceci doit être vrai en particulier pour tout volume infinitésimal  $d\tau$  au voisinage d'un point  $M$  du fluide.

Le poids de ce volume  $d\tau$  est  $d\vec{F}_{\text{poids}} = \rho \vec{g} d\tau$ . La résultante des forces de pression est alors :

$$d\vec{F}_{\text{pression}} = -d\vec{F}_{\text{poids}} = -\rho \vec{g} d\tau.$$

Utilisons le résultat du § 2.1.4. (où nous avons défini l'équivalent volumique des forces de pression).

Nous déduisons la relation suivante :  $d\vec{F}_{\text{pression}} = -\vec{\text{grad}}P d\tau$ .

**La loi de la statique des fluides dans le champ de pesanteur est :**

$$\vec{\text{grad}}P = \rho \vec{g}.$$

Soit, en prenant un axe  $(Oz)$  orienté selon la verticale montante, la pression ne dépend que de  $z$  et  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ .

Cette relation peut se généraliser à un fluide soumis à des actions à grande distance se traduisant par une densité volumique de force  $\vec{f}_V$  :  $\vec{\text{grad}}P = \vec{f}_V$ .

# Application 4

## Évolution de la pression dans l'air et dans l'eau

Évaluer le gradient de pression (c'est-à-dire la valeur de  $\frac{dP}{dz}$  où  $z$  est l'altitude) dans l'eau d'une piscine et dans l'air qui l'entoure. Commenter.

Données : masse volumique de l'air  $1,3 \text{ kg/m}^3$ , masse volumique de l'eau  $1,010 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Le champ de pesanteur  $g$  est de l'ordre de  $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

En utilisant la formule  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ , (l'axe  $(Oz)$  est vertical, et orienté vers le haut), nous trouvons :

- pour l'air :  $\frac{dP}{dz} = -13 \text{ Pa/m}$  ;

- pour l'eau :  $\frac{dP}{dz} = -10^4 \text{ Pa/m}$ .

Ces deux ordres de grandeurs sont très différents. À 10 m au-dessus du niveau de l'eau, la pression n'a chuté que d'environ 130 Pa, alors que la pression dans l'eau augmente de 130 Pa lorsque l'on descend à 1,3 cm sous la surface et de 1 bar ( $10^5 \text{ Pa}$ ) à 10 m. Nous pourrions souvent considérer la pression atmosphérique comme uniforme à l'échelle du problème étudié ; en revanche, cette approximation est rarement possible pour un liquide.

## 2.3. Surfaces isobares d'un fluide dans le champ de pesanteur

### 2.3.1. Surfaces isobares

Les surfaces isobares sont définies par une équation de la forme  $P = \text{cte}$ .

De même qu'en électrostatique le vecteur  $\vec{E} = -\vec{\text{grad}}V$  est orthogonal aux équipotentielles (surfaces  $V = \text{cte}$ ), le vecteur  $\vec{\text{grad}}P$  est normal aux surfaces isobares (doc. 14). (Cf. H. Prépa/Électromagnétisme : Annexe.)

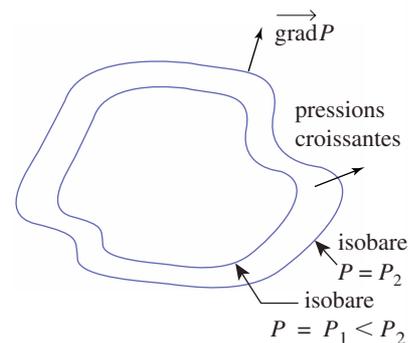
### 2.3.2. Surfaces isobares dans le champ de pesanteur

Considérons le cas d'un fluide au repos dans un champ de pesanteur

En utilisant les résultats du § 2.2, la pression est uniquement une fonction de  $z$  :  $P(z)$ .

Les isobares sont donc les surfaces à altitude constante (doc. 15).

*Remarques* : Ce résultat correspond bien à un vecteur  $\vec{\text{grad}}P = \frac{dP}{dz} \vec{u}_z$  normal aux surfaces isobares.



Doc. 14. Isobares et gradient de pression.

## 3 Statique des fluides homogènes compressibles : cas de l'atmosphère

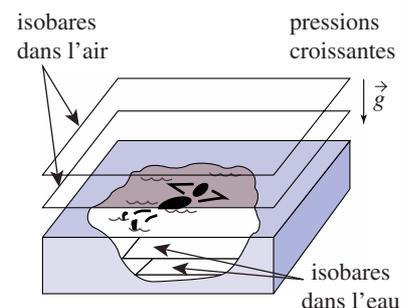
### 3.1. Modélisation de l'atmosphère terrestre

#### 3.1.1. Champ de pesanteur

Le champ de gravitation de la Terre, supposée à symétrie sphérique, est :

$$\mathcal{G}(z) = \mathcal{G}(0) \frac{R_T^2}{(R_T + z)^2}$$

où  $R_T = 6\,400 \text{ km}$  est le rayon de la Terre et  $z$ , l'altitude.



Doc. 15. Isobares dans le champ de pesanteur terrestre.

L'épaisseur de l'atmosphère terrestre étant de l'ordre de quelques dizaines de kilomètres, nous pourrions considérer que le champ de gravitation terrestre, et donc  $\vec{g}$ , sont d'intensité uniforme à l'échelle de l'atmosphère.

### 3.1.2. Température de l'atmosphère

Une modélisation convenable des caractéristiques de l'atmosphère doit tenir compte des transferts énergétiques.

Ces transferts sont dus à l'action du rayonnement solaire, au rayonnement et à la convection de l'atmosphère et aux changements d'état de l'eau contenue dans l'atmosphère.

Nous nous contenterons d'étudier un modèle simple d'atmosphère isotherme, puis un autre à gradient de température ; ces modèles seront suffisants pour trouver les ordres de grandeurs de la pression en fonction de l'altitude.

### 3.1.3. Modèle de l'air

L'air est essentiellement composé de diazote et de dioxygène, de fractions molaires :  $x_{N_2} \approx \frac{4}{5}$  et  $x_{O_2} \approx \frac{1}{5}$ .

Nous l'assimilerons à un gaz parfait de masse molaire :

$$M = x_{N_2}M_{N_2} + x_{O_2}M_{O_2} = 0,8 \times 28 + 0,2 \times 32 = 29 \text{ g/mol.}$$

À température  $T$  et à pression  $P$ , la masse volumique de l'air vaut alors  $\rho = \frac{MP}{RT}$ .

Sous une pression  $P \approx 10^5 \text{ Pa}$ , à une température  $T = 300 \text{ K}$  (soit  $27^\circ \text{C}$ ), on obtient  $\rho = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

## 3.2. Modèle d'atmosphère isotherme

### 3.2.1. Champ de pression

L'atmosphère étudiée ici a une température  $T_0$  indépendante de l'altitude  $z$ . Elle est au repos dans le champ de pesanteur uniforme  $\vec{g}$ .

L'équation fondamentale de la statique des fluides s'écrit ici ( $z$  vertical, orienté vers le haut) :

$$\vec{\text{grad}}P = -\rho g \vec{e}_z, \text{ avec } \rho = \frac{MP}{RT_0}.$$

La pression ne dépend donc que de  $z$  et vérifie :

$$\frac{dP}{P} = -\left(\frac{Mg}{RT_0}\right)dz, \text{ soit } P = P(0)\exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right).$$

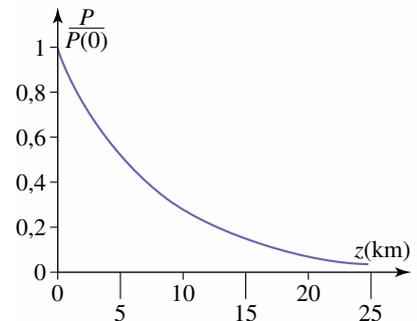
La pression et la masse volumique diminuent avec l'altitude.

### 3.2.2. Hauteur caractéristique $H$

Cette loi d'évolution peut aussi s'écrire :

$$P = P(0)\exp\left(-\frac{z}{H}\right), \text{ où } H = \frac{RT_0}{Mg}.$$

$H$  est la hauteur caractéristique des variations de la pression du modèle de l'atmosphère isotherme. Elle est de l'ordre de 8 km pour  $T_0 = 273 \text{ K}$ .



**Doc. 16.** Évolution de  $\frac{P}{P(0)}$  pour une atmosphère isotherme, en fonction de l'altitude  $z$ .

Pour  $T_0 = 273 \text{ K}$  :  $H = 8 \text{ km}$ .

Dans le cas fréquent où notre étude ne fera intervenir que des longueurs faibles devant  $H$ , nous pourrions considérer la pression atmosphérique comme une constante.

Le document 16 représente l'allure des variations de  $\frac{P}{P(0)}$  en fonction de  $z$  pour  $z$  variant de 0 km à 25 km.

### 3.2.3. Facteur de Boltzmann

Assimilons l'air à des molécules identiques de masse  $m$ , dont l'énergie potentielle de pesanteur est  $\mathcal{E}_p = mgz + \mathcal{E}_{p(0)}$  (axe  $(Oz)$  toujours orienté vers le « haut »).

À l'altitude  $z$ , la densité particulière  $n^*$  de l'air est :

$$n^*(z) = \frac{\rho}{m}, \quad \rho = \frac{MP}{RT_0} \quad \text{et} \quad \frac{Mgz}{RT_0} = \frac{mgz}{k_B T_0} = \frac{\mathcal{E}_p(z)}{k_B T_0}.$$

$$\text{Ainsi : } n^*(z) = n^*(0) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_p(z)}{k_B T_0}\right), \quad \text{avec } n^*(0) = \frac{N_A P(0)}{RT_0}.$$

La probabilité, proportionnelle à  $n^*$ , de trouver une molécule dans un état d'énergie potentielle  $\mathcal{E}_p(z)$  est ainsi proportionnelle au facteur  $\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_p(z)}{k_B T_0}\right)$ , appelé facteur de Boltzmann. Plus généralement, nous admettrons que :

**Dans un système macroscopique en équilibre, à la température  $T_0$ , la probabilité de trouver une particule donnée dans un état d'énergie  $\mathcal{E}$  est proportionnelle au facteur  $\exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T_0}\right)$ , appelé facteur de Boltzmann.**

**La constante de Boltzmann est :**

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Interprétons ce résultat à partir de l'exemple d'un système constitué de particules pouvant être dans deux états d'énergie  $\mathcal{E}_1 < \mathcal{E}_2$  à la température  $T_0$ .

La probabilité pour être dans l'état (1) est :

$$\frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1}{k_B T_0}\right)}{\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1}{k_B T_0}\right) + \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_2}{k_B T_0}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta\mathcal{E}}{k_B T_0}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\Delta\mathcal{E}}{k_B T_0}\right)} \quad \text{avec } \Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1.$$

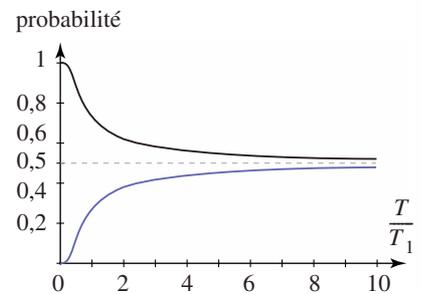
La courbe tracée sur le document 17 nous montre les résultats suivants :

- si  $T_0 \ll T_1$ , la probabilité que les particules soient dans l'état d'énergie la plus faible est proche de 1 ;
- si  $T_0 \gg T_1$ , les deux états d'énergie sont sensiblement équiprobables.

L'agitation thermique est suffisante pour permettre le passage des particules de l'état (1) à l'état (2) dès que  $T_0$  est de l'ordre de grandeur de quelques

$$T_1 = \frac{\Delta\mathcal{E}}{k_B}.$$

Dans le cas du champ de pesanteur terrestre, nous constatons une compétition entre le mouvement de chute libre des molécules, qui les entraîne vers les états d'énergie potentielle minimale, et l'agitation thermique, qui tend à faire occuper aléatoirement tous les états d'énergie possibles.



**Doc. 17.** Système à deux états. Probabilité pour une particule d'être dans l'état d'énergie la plus basse (trait plein) et d'énergie la plus élevée (pointillé) en fonction de  $\frac{T}{T_1}$  avec  $T_1 = \frac{\Delta\mathcal{E}}{k_B}$ .

# Application J

## Répartition du dioxygène dans l'atmosphère

L'étude faite dans ce paragraphe n'a pas tenu compte du fait que l'air est constitué de molécules de masses différentes.

En reprenant le modèle de l'atmosphère isotherme, calculer le rapport des fractions molaires en dioxygène et en diazote en fonction de l'altitude. Quelle est la valeur de ce rapport au sommet du mont Blanc (4 810 m) ?

Les fractions molaires :  $x_{N_2} \approx \frac{4}{5}$  et  $x_{O_2} \approx \frac{1}{5}$  sont celles au niveau du sol.

On prendra une température d'atmosphère de 273 K,  $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

Les densités particulières du dioxygène et du diazote sont données à partir du facteur de Boltzmann :

$$\begin{aligned} n_{O_2}^*(z) &= n_{O_2}^*(0) \exp\left(-\frac{m_{O_2}gz}{k_B T_0}\right) \\ &= n_{O_2}^*(0) \exp\left(-\frac{M_{O_2}gz}{RT_0}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{N_2}^*(z) &= n_{N_2}^*(0) \exp\left(-\frac{m_{N_2}gz}{k_B T_0}\right) \\ &= n_{N_2}^*(0) \exp\left(-\frac{M_{N_2}gz}{RT_0}\right) \end{aligned}$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}^*}{n_{O_2}^* + n_{N_2}^*} \quad \text{et} \quad x_{N_2} = \frac{n_{N_2}^*}{n_{O_2}^* + n_{N_2}^*},$$

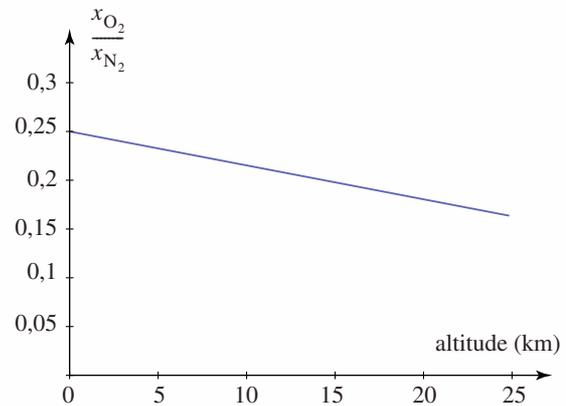
d'où :

$$\frac{x_{O_2}(z)}{x_{N_2}(z)} = \frac{n_{O_2}^*(z)}{n_{N_2}^*(z)} = \frac{x_{O_2}(0)}{x_{N_2}(0)} \exp\left(-\frac{(M_{O_2} - M_{N_2})gz}{RT_0}\right).$$

Nous avons donc numériquement :

$$\frac{x_{O_2}(z)}{x_{N_2}(z)} = 0,25 \exp(-1,73 \cdot 10^{-5}z) \quad \text{où } z \text{ est en mètres.}$$

À 4 810 m d'altitude, le rapport  $\frac{x_{O_2}(z)}{x_{N_2}(z)}$  n'est plus que de 0,23 (0,25 au niveau du sol) dans ce modèle (doc. 18).



Doc. 18. Rapport des fractions molaires du dioxygène et du diazote en fonction de l'altitude.

### 3.3. Modèle d'atmosphère à gradient de température

Le modèle d'atmosphère isotherme décrit assez correctement la stratosphère, à une altitude comprise entre 11 km et 25 km, où le brassage des couches d'air est suffisant pour assurer une assez bonne uniformisation de la température. Dans les couches atmosphériques moins élevées (troposphère), la température a tendance à diminuer lorsque l'altitude augmente. Nous adopterons alors la loi :

$$T(z) = T_0(1 - \lambda z).$$

Le gradient  $\frac{dT}{dz} = -\lambda T_0$  est ici supposé constant :  $\frac{dT}{dz} = -6,5 \text{ K} \cdot \text{km}^{-1}$ .

Reprenons l'étude du champ de pression ; nous avons :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz, \quad \text{soit} \quad \frac{dP}{P} = -\frac{dz}{H(1 - \lambda z)},$$

qui s'intègre en :

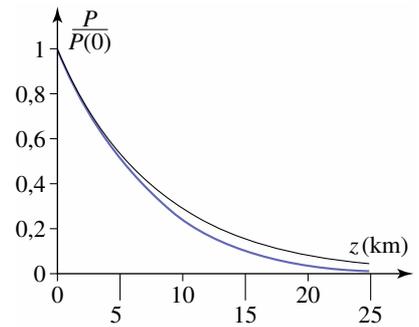
$$P(z) = P(0)(1 - \lambda z)^{\left(\frac{1}{\lambda H}\right)}.$$

Le document 19 permet de comparer les pressions dans les atmosphères isotherme (noir : courbe supérieure) et à gradient uniforme de température (bleu : courbe inférieure). Dans les deux cas, la pression décroît avec l'altitude, ce qui explique la raréfaction de l'air à haute altitude (essoufflement rapide des alpinistes en haute montagne, nécessité de pressuriser les cabines des avions pour des vols à altitude élevée).

#### Remarque

Pour  $\lambda H \ll 1$ , nous obtenons une atmosphère quasi isotherme et nous retrouvons alors :

$$P(z) = P(0) \exp\left[\frac{1}{\lambda H} \ln(1 - \lambda z)\right] \approx P(0) \exp\left(-\frac{z}{H}\right).$$



**Doc. 19.** Évolution de  $\frac{P}{P(0)}$  pour une atmosphère à gradient uniforme de température, et pour une atmosphère isotherme en fonction de l'altitude  $z$ .

## 4 Statique des fluides homogènes incompressibles

Pour ces fluides, nous considérons la masse volumique comme une constante, indépendante de la pression et de la température, et nous étudions la statique de ces fluides dans le champ de pesanteur  $\vec{g}$ .

### 4.1. Champ de pression

Dans le cas où la masse volumique est constante, l'équation de la statique des fluides  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$  ( $z$  vertical orienté vers le haut) s'intègre sous la forme :

$$P(z) = P(z_0) - \rho g(z - z_0).$$

La pression est donc une fonction affine de l'altitude.

### 4.2. Conséquences

#### 4.2.1. Ordres de grandeur

Au sein d'un liquide, dont la pression à la surface est la pression atmosphérique  $P_a \approx P_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ , la pression varie avec la profondeur  $h$  (doc. 20) selon la loi  $P(h) = P_0 + \rho g h$ .

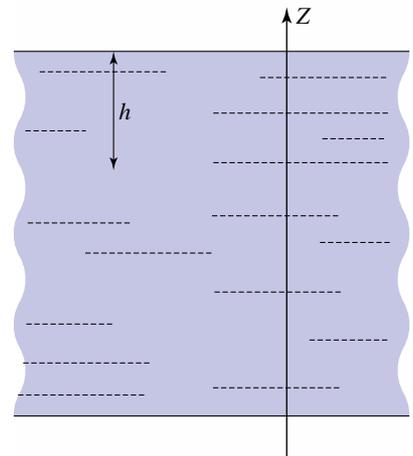
Dans le cas de l'eau, la pression augmente d'environ  $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$  lorsque la profondeur augmente de 10 m.

Cette variation est considérable si l'on songe au fait que  $10^5 \text{ Pa}$  représente  $10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$  et équivaut à peu près à la pression exercée sur le sol par une masse de 10 t posée sur une surface de  $1 \text{ m}^2$ .

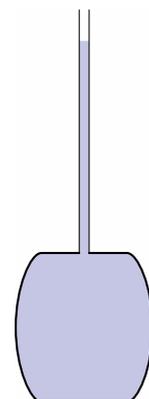
Une application spectaculaire de ce résultat est l'expérience du tonneau de Pascal (doc. 21).

Un tonneau est rempli d'eau, refermé, puis surmonté d'un long tube de faible section. Le tube, relié à l'intérieur du tonneau, est à son tour rempli d'eau. Le volume du tonneau est important, quelques centaines de litres, le volume du tube faible est de l'ordre du litre.

Le tonneau résiste à son remplissage à ras bord avec plusieurs centaines de litres d'eau et éclate quand on verse 1 litre d'eau supplémentaire dans le tube ! Expliquons ce paradoxe.



**Doc. 20.** Liquide au repos dans un réservoir.



**Doc. 21.** Tonneau de Pascal.

La surpression  $\Delta P$  apportée à l'intérieur du fluide dépend de la hauteur d'eau dans le tube, et non de la section de ce tube. Pour un tube assez fin ( $1 \text{ cm}^2$  de section, par exemple), un litre d'eau versé dans le tuyau représente une hauteur de 10 m. La surpression due à la colonne d'eau de 10 m dans le tube produit une surpression  $\Delta P$  d'environ 1 bar, ce qui est en général suffisant pour faire éclater le tonneau.

# Application 6

## Limite de fonctionnement d'une pompe aspirante

Une pompe aspirante est destinée à vidanger une cave inondée située à la profondeur  $H$ . Montrer, à l'aide du résultat établi pour le fluide au repos, que la pompe ne pourra remplir son office que si la hauteur  $H$  est inférieure à une valeur limite.

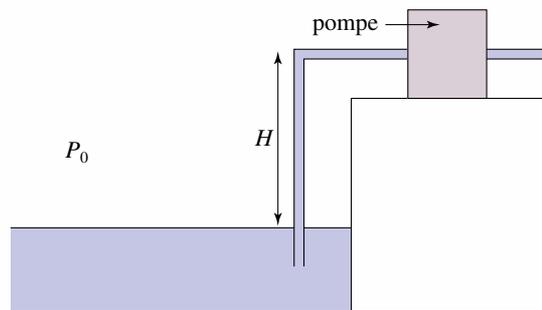
Quelle solution peut-on trouver à ce problème ?

La pression au niveau de la pompe est  $P = P_0 - \rho g H$ .

Cette pression est négative pour une hauteur d'aspiration  $H$  supérieure à  $\frac{P_0}{\rho g}$ , de l'ordre de 10 m !

En fait, l'eau serait « vaporisée » avant d'atteindre la pompe : l'aspiration de l'eau liquide devient impossible. Les pompes n'étant pas « idéales », une

valeur limite pour  $H$  de 7 m à 8 m est raisonnable. Pour une hauteur supérieure, il faut utiliser une pompe refoulante, immergée ou flottante, placée dans la cave inondée.



Doc. 22.

### 4.2.2. Surface libre d'un fluide. Vases communicants

La pression atmosphérique n'est pas uniforme à grande échelle à cause des phénomènes météorologiques : dépressions (pressions faibles) ou anticyclones (pressions élevées). Cependant à l'échelle de quelques kilomètres, elle peut être considérée comme uniforme.

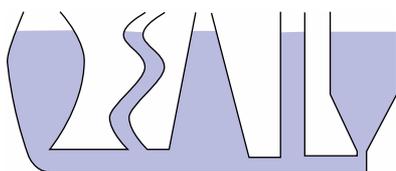
Étudions la surface libre d'un fluide en contact avec l'atmosphère.

La pression du fluide à sa surface est donc la pression atmosphérique et elle est uniforme : **la surface libre d'un fluide est une isobare** :

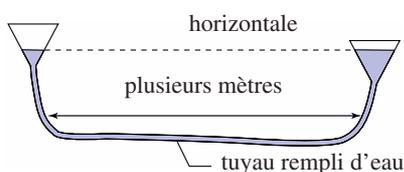
$$P_{\text{Surface}} = P_{\text{atmosphérique}}$$

Par conséquent, **la surface libre d'un fluide au repos est horizontale**.

Si nous prenons un ensemble de récipients reliés les uns aux autres (des vases communicants), la surface libre du fluide est horizontale indépendamment de la forme du récipient (doc. 23).



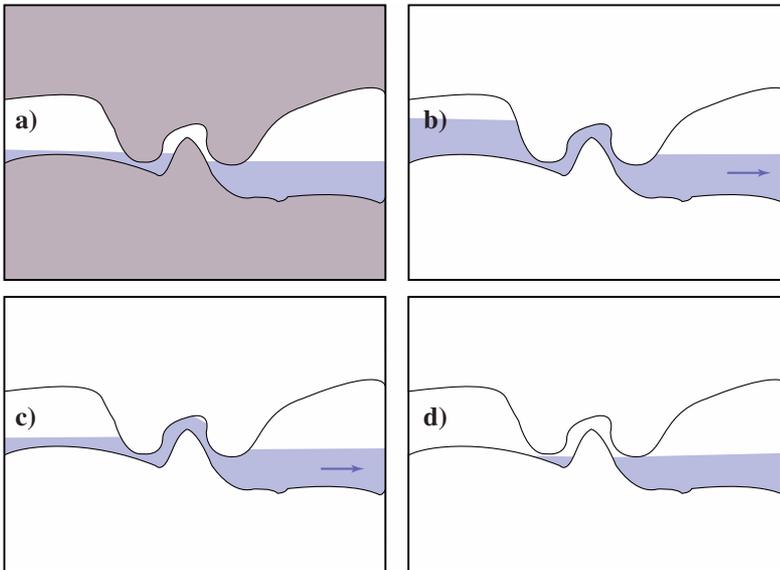
Doc. 23. Principe des vases communicants.



Doc. 24. Niveau à eau.

Ce résultat est utilisé dans de nombreux domaines :

- niveau à eau pour l'industrie du bâtiment (doc. 24) ;
- remplissage des écluses ;
- siphon (doc. 25 et 26) : la pression est plus forte au-dessus du robinet. Le siphon entre en action dès que le robinet est ouvert. Comme nous l'avons vu dans le cas de la pompe aspirante, le fonctionnement suppose que la hauteur  $H$  ne soit pas trop grande.



Doc. 26. Siphon pour une rivière souterraine.

- Le siphon est désamorcé.
- À la suite d'une pluie, l'eau monte suffisamment haut pour que le siphon s'amorce.
- Le siphon vide la première caverne jusqu'à ce qu'il se désamorçe d).

#### 4.2.3. Manomètres

À l'inverse, la dénivellation entre deux surfaces libres d'un liquide au repos permet d'évaluer une différence de pression entre deux récipients ou entre un récipient et l'atmosphère.

Le manomètre à eau permet de mesurer aisément des surpressions ou des sous-pressions faibles par rapport à la pression atmosphérique : une dénivellation de  $h = 1$  cm d'eau représente une différence de pression  $\Delta P = \rho gh \approx 100$  Pa .

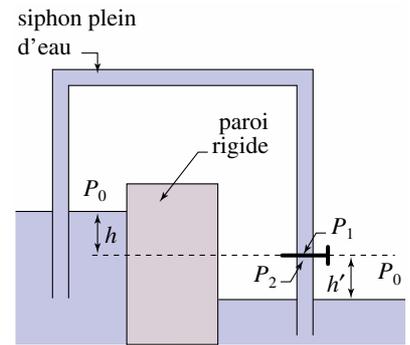
Sur le document 27,  $\Delta P = P_A - P_B = \rho gh$  la lecture de la valeur de  $h$  permet de déterminer  $\Delta P$  .

#### 4.2.4. Baromètres

Dans un baromètre à mercure (doc. 28), la pression  $P_A$  est la pression atmosphérique  $P_a$  et la pression  $P_B$  est nulle (vide). La dénivellation  $h$  de la colonne de mercure indique alors la valeur de la pression atmosphérique :

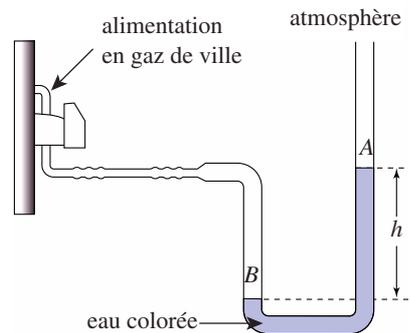
$$P_a = \rho_{Hg}gh.$$

La masse volumique du mercure est  $\rho_{Hg} = 13,6 \cdot 10^3$  kg . m<sup>-3</sup>. Ainsi, 759 mm de mercure correspondent à 1 atm = 1,013 bar. Le mm de mercure est encore parfois utilisé comme unité de pression : pour  $\Delta h_0 = 1$  mm, la variation de pression  $\Delta P_0$  vaut  $\Delta P_0 = \rho_{Hg}g \Delta h_0 \approx 133$  Pa .

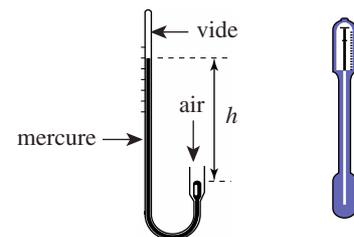


Doc. 25. Siphon.

$$P_1 = P_0 + \rho gh \text{ et } P_2 = P_0 - \rho gh'.$$



Doc. 27. Manomètre différentiel à eau : la pression du gaz de ville est légèrement supérieure à la pression atmosphérique :  $\Delta P = P_B - P_A = \rho gh$ ,  $h \approx 20$  cm, soit  $\Delta P \approx 0,02$  bar.



Doc. 28a. Principe du baromètre de Torricelli  $P_a = \rho_{Hg}gh$ .  
b. Baromètre.

Le choix du mercure s'est imposé à cause de l'importance de sa masse volumique : un baromètre à eau devrait avoir une hauteur de l'ordre de 10 m pour pouvoir mesurer la pression atmosphérique.

De plus, la pression n'est pas nulle dans la partie « vide ». En effet, le liquide se vaporise et, en fait, la partie vide est remplie de la vapeur du liquide utilisé dans le baromètre. La pression en  $B$  est égale à la pression de vapeur saturante du liquide (cf. chapitre 6). Cette pression est très faible dans le cas du mercure et varie peu avec la température.

#### 4.2.5. Théorème de Pascal

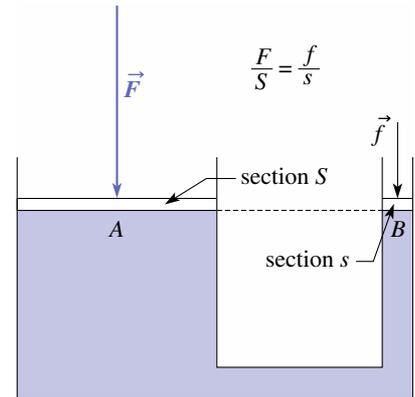
À l'intérieur du liquide au repos dans le champ de la pesanteur terrestre, la différence de pression entre deux points d'altitude  $z_1$  et  $z_2$  est donnée par :

$$P(z_1) - P(z_2) = \rho g(z_2 - z_1).$$

Ainsi, si une modification de pression  $\Delta P$  est imposée en un point du fluide, celle-ci se répercute dans tout le fluide :  $\Delta P(z_1) = \Delta P(z_2)$  puisque  $\rho g(z_2 - z_1)$  est constant pour  $z_1$  et  $z_2$  fixées.

Cela constitue le théorème de Pascal, dont les presses et vérins hydrauliques sont une application courante. Observons le document 29. Les pressions sont les mêmes en  $A$  et  $B$  ; il suffit, pour maintenir le piston  $A$  immobile, d'exercer en  $B$  une force  $f = Ps$  nettement moins importante que la force  $F = PS$  :  $f = F \frac{s}{S}$ .

En revanche, si on veut faire se déplacer le piston du côté de  $A$ , la conservation du volume du liquide impose un déplacement beaucoup plus important du piston du côté de  $B$ . Pour faire se déplacer le piston du côté de  $A$  d'une hauteur  $H$ , il faut déplacer l'autre piston de  $h = H \frac{S}{s}$ .



Doc. 29. Principe des presses et vérins hydrauliques :  $F \gg fs$  si  $S \gg s$ .

## 5 Application au cas de plusieurs fluides homogènes, incompressibles et non miscibles

Pour ces fluides, nous considérons leur masse volumique comme constante et indépendante de la pression et de la température. Étudions la statique de ces fluides dans le champ de pesanteur  $\vec{g}$ .

### 5.1. Première expérience : deux fluides dans un verre

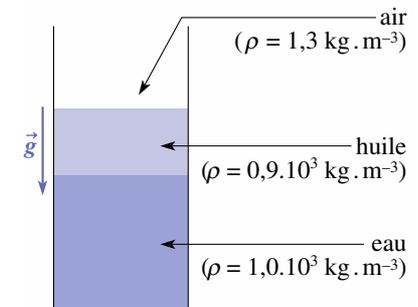
Versons de l'eau et de l'huile dans un récipient et observons une fois l'équilibre établi ( $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;  $\rho_{\text{huile}} = 0,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) (doc. 30).

L'huile, le liquide le moins dense, se trouve toujours à la surface et l'eau, le liquide le plus dense, au fond, quel que soit l'ordre de remplissage. Nous justifierons cette observation au § 6.3.1.

La surface de séparation entre les deux fluides est horizontale.

#### ■ Surfaces isobares

L'expression  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$  est valable pour chacun des fluides.



Doc. 30. Équilibre de deux liquides homogènes, incompressibles et non miscibles (eau, huile) : le liquide le plus dense est au fond du récipient et la surface de séparation entre ces deux fluides est horizontale.

**Les isobares sont toujours des surfaces horizontales dans les divers fluides homogènes : le gradient de pression en un point  $M$  de l'espace est fonction de la masse volumique du liquide présent en  $M$ .**

■ Surface de l'interface entre deux liquides non miscibles

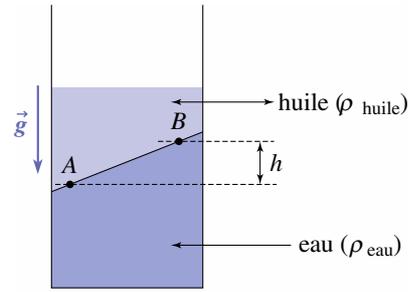
Intéressons-nous à l'interface entre l'huile et l'eau, Nous savons que la pression est continue à la traversée de cette surface. Supposons que la surface soit inclinée : sachant que les surfaces isobares sont horizontales, il faudrait (doc. 31) que  $\rho_{\text{eau}}gh = \rho_{\text{huile}}gh$ , c'est-à-dire que  $\rho_{\text{eau}} = \rho_{\text{huile}}$  ce qui n'est pas le cas pour deux liquides différents.

L'interface entre deux liquides non miscibles est horizontale.

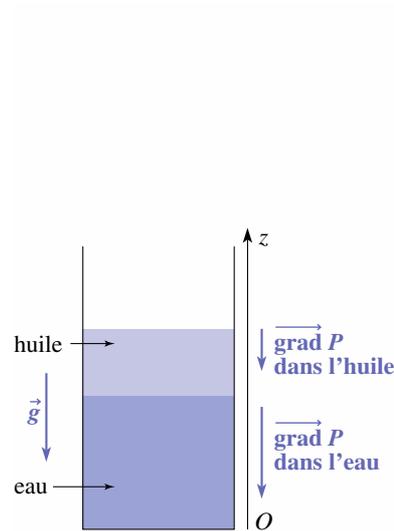
■ Évolution de la pression

Le gradient de pression est plus important, en norme, dans l'eau que dans l'huile, puisqu'il est proportionnel à la masse volumique :  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ .

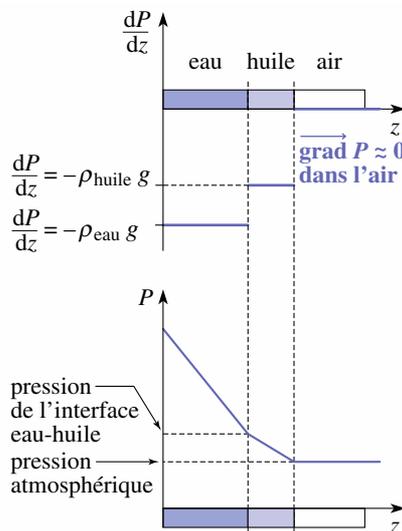
La pression augmente plus rapidement avec la profondeur dans l'eau que dans l'huile (doc. 32 et 33).



Doc. 31. Si la surface était inclinée, il faudrait que  $\rho_{\text{eau}}gh = \rho_{\text{huile}}gh$ , c'est-à-dire  $\rho_{\text{eau}} = \rho_{\text{huile}}$ , ce qui est impossible dans le cas de deux liquides différents : l'interface est horizontale.



Doc. 32. Le gradient de pression est plus important en norme dans l'eau que dans l'huile.



Doc. 33. Visualisation du gradient de pression et de la pression relative à l'expérience.

5.2. Seconde expérience : tube en U

Soit un tube en U dans lequel nous versons de l'eau, et délicatement de l'huile uniquement dans une des branches. Nous observons que (doc. 34) :

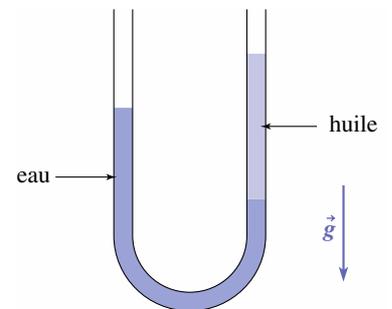
- l'huile est toujours au-dessus de l'eau ;
- les surfaces libres dans les deux branches ne sont pas à la même altitude.

Interprétons ces résultats.

Le premier est conforme à celui que nous avons observé dans l'expérience précédente. Le second ne correspond pas au résultat énoncé sur l'horizontalité de la surface libre d'un fluide. Il n'y a pas de contradiction car le tube en U ne contient pas qu'un seul type de fluide.

Étudions la pression à l'intérieur du tube pour cette expérience en utilisant le document 35 et la loi de l'hydrostatique.

Les pressions des points A et B sont identiques et égales à la pression atmosphérique :  $P_A = P_B = P_a$ .



Doc. 34. Situation observée.

- Du point  $D$  au point  $A$  en passant par  $E$ , le fluide reste en permanence de l'eau, donc :

$$P_C = P_D = P_E - \rho_{\text{eau}} g H \quad \text{et} \quad P_A = P_a = P_E - \rho_{\text{eau}} g (H + h_{\text{eau}}).$$

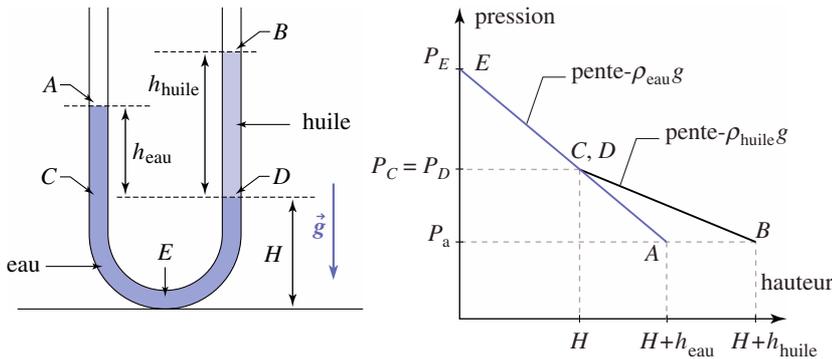
- Du point  $B$  au point  $D$ , le fluide reste en permanence de l'huile donc :

$$P_B = P_a = P_D - \rho_{\text{huile}} g h_{\text{huile}}.$$

Nous en déduisons que :

$$\rho_{\text{eau}} g h_{\text{eau}} = \rho_{\text{huile}} g h_{\text{huile}}, \quad \text{soit} \quad \rho_{\text{eau}} h_{\text{eau}} = \rho_{\text{huile}} h_{\text{huile}}.$$

Le résultat est conforme à l'observation. (*doc. 36*).



**Doc. 35.** À l'équilibre :  $P_A = P_B = P_a$   
et  $P_C = P_D = P_E - \rho_{\text{eau}} g H$ , ce qui donne :

$$\rho_{\text{eau}} g h_{\text{eau}} = \rho_{\text{huile}} g h_{\text{huile}},$$

soit :  $\rho_{\text{eau}} h_{\text{eau}} = \rho_{\text{huile}} h_{\text{huile}}.$

**Doc. 36.** Évolution de la pression dans les deux branches du tube en U (en bleu, le côté gauche correspondant à l'eau).

## 6 Forces exercées par les fluides au repos

### 6.1. Pression subie par une paroi

#### 6.1.1. Pression effective

Lorsqu'une paroi sert à contenir un liquide, nous nous trouverons fréquemment devant un cas où la pression atmosphérique  $P_a$  s'exerce sur un côté de la paroi alors que la pression  $P_a + \rho g h$  s'exerce sur le côté du liquide (*doc. 37*).

L'élément de paroi  $dS$  est soumis aux actions du fluide et de l'atmosphère qui se réduisent à la force  $d\vec{F} = \rho g h d\vec{S}$ .

Seule une surpression par rapport à la pression atmosphérique intervient ici.

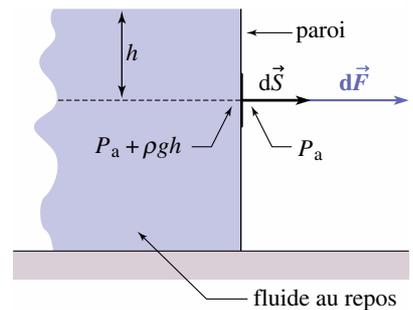
#### 6.1.2. Projection de la force pressante sur une direction donnée

Considérons une surface élémentaire de paroi de vecteur surface  $d\vec{S}$  soumise à une pression  $P$  de la part d'un fluide. La force pressante exercée sur cet élément est  $d\vec{F} = P d\vec{S}$ , avec les orientations choisies sur le *document 38*.

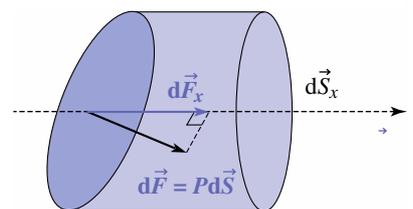
Calculons sa projection sur l'axe  $(Ox)$  :

$$dF_x = P d\vec{S} \cdot \vec{u}_x$$

où  $\vec{u}_x$  est le vecteur unitaire de l'axe des  $x$ .



**Doc. 37.**  $d\vec{S} = \rho g h ds$ .



**Doc. 38.**

Le produit scalaire  $\vec{dS} \cdot \vec{u}_x$  est la projection  $dS_x$  de la surface  $dS$  sur un plan orthogonal à l'axe des  $x$ .

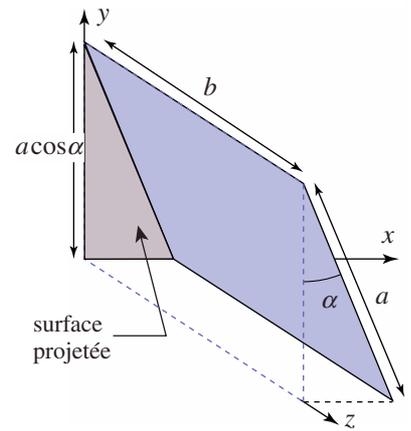
Pour nous en convaincre, observons le *document 39*. La surface  $S$  vaut  $a \cdot b$ , son vecteur normal est :

$$\vec{n} = \cos \alpha \vec{u}_x + \sin \alpha \vec{u}_y$$

et la surface projetée sur le plan  $(yOz)$  est :

$$(a \cos \alpha) b = S \vec{n} \cdot \vec{u}_x.$$

La projection sur un axe  $(Ox)$  de la force de pression s'exerçant sur une surface  $dS$  est  $dF_x = P dS_x$  où  $dS_x$  est la projection de la surface  $dS$  sur le plan orthogonal à  $(Ox)$ .



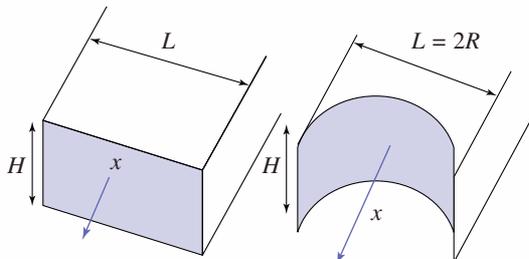
Doc. 39. Projection d'une surface.

# Application 7

## Résultante des forces pressantes sur un barrage

Utiliser ce résultat pour comparer la résultante des forces pressantes exercées sur les deux barrages suivants (*doc. 40*) :

- barrage plan de largeur  $L$  et de hauteur d'eau  $H$  ;
- barrage demi-cylindrique de rayon  $R = \frac{L}{2}$  et de hauteur d'eau  $H$ .



barrage (a) : plan      barrage (b) : demi-cylindre

### Doc. 40.

#### • Cas du barrage (a)

Tous les éléments de surface du barrage ont pour vecteur normal le vecteur  $\vec{u}_x$ . La différence de pression à la profondeur  $h$  entre les deux côtés du barrage est d'après le § 6.1 :  $\Delta P = \rho g h$ .

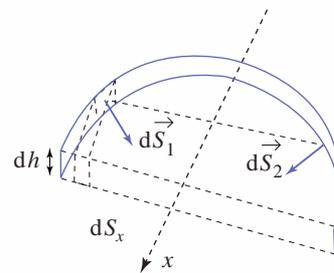
Nous en déduisons la résultante des forces pressantes :

$$\vec{F} = F_x \vec{u}_x \quad \text{et} \quad F_x = \int_0^H \rho g h L dh = \rho g L \frac{H^2}{2}.$$

#### • Cas du barrage (b)

Remarquons que les composantes de force pressante sur l'axe des  $y$  de deux éléments symétriques du barrage se compensent (*doc. 41*).

La résultante des forces pressantes est selon l'axe des  $x$ .



### Doc. 41. Projection des surfaces.

Utilisons le résultat :  $dF_x = P dS_x$ .

La surface projetée sur la normale à l'axe des  $x$  d'un demi-cylindre de hauteur  $dh$  est :

$$dS_x = 2R dh = L dh.$$

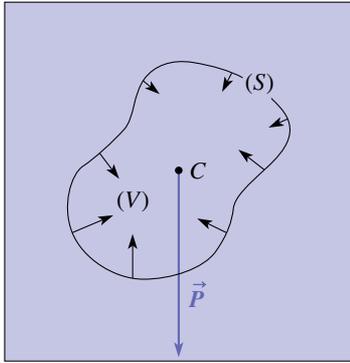
$$\text{D'où :} \quad F_x = \int_0^H \rho g h L dh = \rho g L \frac{H^2}{2}.$$

Par exemple, la poussée exercée sur un barrage de hauteur  $H$  et de largeur  $L$  est la même, que celui-ci soit plan ou demi-cylindrique.

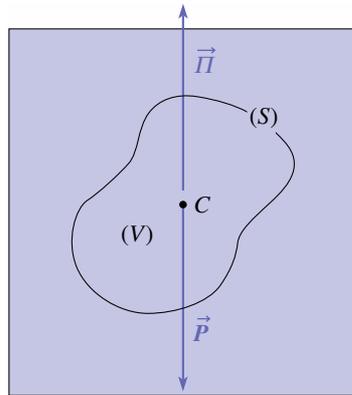
Le choix d'une forme demi-cylindrique ne modifie pas la poussée exercée par les fluides sur le barrage, mais permet de faire travailler le béton de sa paroi en « compression » et pas seulement en « cisaillement », ce qui augmente sa résistance de façon très importante.

## 6.2. Théorème d'Archimède

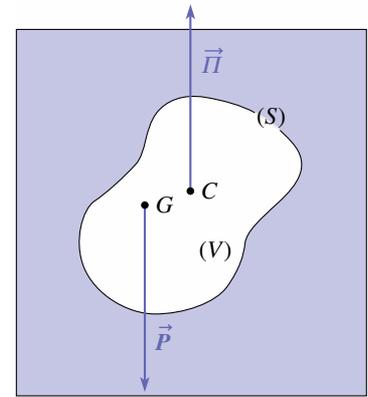
Considérons un volume  $V$ , limité par une surface fermée  $S$ , à l'intérieur d'un fluide quelconque au repos dans le champ de pesanteur  $\vec{g}$  (doc. 42).



Doc. 42. a.



Doc. 42. b.



Doc. 43. Le corps, de poids  $\vec{P}$  et de centre d'inertie  $G$ , est soumis à la poussée d'Archimède  $\vec{\Pi}$ .

La pression est plus importante au niveau de la partie basse de ce volume qu'au niveau de sa partie haute. Cette répartition non uniforme de pression autour de  $S$  est responsable de l'apparition de la force de poussée  $\vec{\Pi}$ . Calculons cette poussée.

Le fluide contenu dans  $V$  est soumis à son poids  $\vec{P}$ , appliqué en son centre de gravité  $C$ , confondu, ici, avec le centre d'inertie.

À l'équilibre, les forces pressantes exercées par le fluide, homogène ou non, compressible ou non, qui l'entoure, ont une résultante  $\vec{\Pi}$  qui compense le poids :  $\vec{\Pi} = -\vec{P}$ . Cette poussée est appliquée au même point  $C$  que le poids du volume  $V$ .

Un corps quelconque de volume  $V$ , placé au sein d'un fluide au repos (doc. 43), semble avoir pris la place d'une quantité de fluide que nous appellerons « fluide déplacé ».

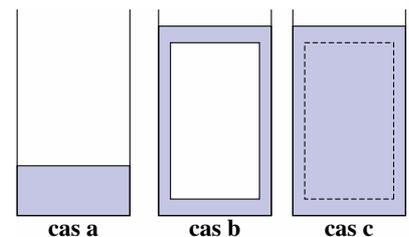
Admettons que l'échange du corps et du « fluide déplacé » ne modifie pas les forces surfaciques exercées par le fluide qui entoure  $S$ . L'action du fluide entourant  $S$  correspond donc à celle déterminée précédemment.

#### Ceci correspond au théorème d'Archimède :

**Les forces pressantes exercées par un fluide quelconque au repos sur un corps placé en son sein ont une résultante, appelée poussée d'Archimède, opposée au poids du « fluide déplacé ».**

**La poussée est appliquée au centre d'inertie  $C$  du « fluide déplacé », appelé centre de poussée.**

Le « fluide déplacé » a un caractère fictif. Prenons un verre contenant un volume d'eau  $v$  assez faible (cas a) du document 44). Un corps de volume  $V$  remplissant presque complètement le verre est plongé dans celui-ci et se retrouve complètement immergé (cas b). Le volume du « fluide déplacé » intervenant dans le calcul de la poussée d'Archimède est  $V$ . Il n'a rien à voir avec le volume  $V$  du fluide qui s'est déplacé dans le verre pour finalement entourer le corps, le fluide déplacé est bel et bien fictif et imaginé pour calculer  $\vec{\Pi}$  en considérant le fluide du cas c.

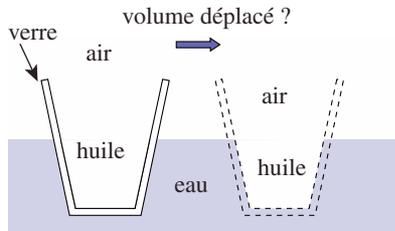


Doc. 44. Caractère fictif de l'expression « fluide déplacé » : le volume « déplacé » intervenant dans la poussée d'Archimède est  $V$ .

Remarques

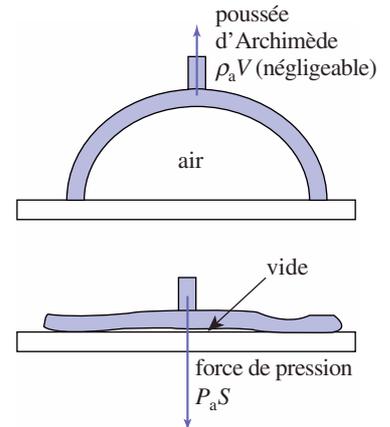
• Le théorème d'Archimède ne peut être employé que si le corps est **intégralement** entouré de fluides. Par exemple, la résultante des forces de pression exercées sur une ventouse est égale à la poussée d'Archimède de l'air (donc négligeable) quand elle est posée. Elle est différente de celle-ci et est importante quand la ventouse est collée. (doc. 45).

• Le théorème d'Archimède ne peut être employé que si, quand le solide est remplacé par le « fluide déplacé », celui-ci est au repos. (doc 46).



**Doc. 46.** La résultante des forces de pression sur le verre n'est pas donnée par le théorème d'Archimède car le « volume déplacé » n'est pas à l'équilibre.

• La poussée d'Archimède est due au gradient de pression  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$  dans le fluide. Si on considère que dans un gaz ce gradient est négligeable, c'est-à-dire que la pression est uniforme, la poussée d'Archimède est nulle. **La résultante de forces de pression s'exerçant sur une surface fermée est nulle si la pression est uniforme .**



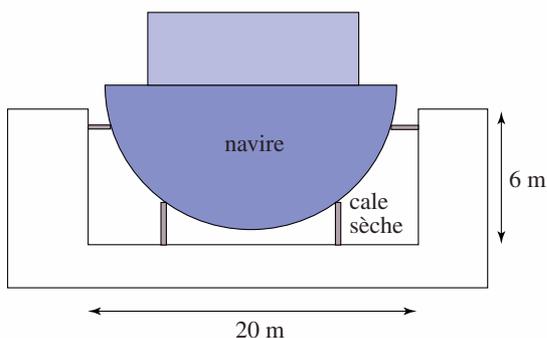
**Doc. 45.** Ventouse de volume  $V$  et de surface supérieure  $S$  posée et appuyée sur une surface lisse.

## Application 8

### Volume d'eau pour faire flotter un navire en cale sèche

Un navire de masse 3 000 t et de volume 5 000 m<sup>3</sup> est placé dans une cale sèche de longueur 50 m de largeur 20 m et de hauteur 6 m.

Quel volume d'eau doit-on faire entrer dans la cale pour que le navire puisse flotter et que l'eau soit à 1 m du rebord de la cale (doc. 47) ?



**Doc. 47.** Cale sèche.

Nous pouvons négliger la poussée d'Archimède due à l'air.

Remarquons tout d'abord que le navire flotte s'il y a suffisamment d'eau. En effet, quand il flotte le poids du volume  $V_d$  d'eau déplacée est égal au poids du navire, soit :

$$\rho_e V_d g = Mg \quad \text{ou} \quad V_d = \frac{M}{\rho_e} \approx 3\,000 \text{ m}^3.$$

Le volume d'eau déplacée correspond au volume immergé du navire. Il flotte puisque ce volume est inférieur à celui du navire.

Le volume d'eau à introduire dans la cale est égal au volume utilisable de la cale moins le volume immergé du navire soit :

$$V = 50 \times 20 \times 5 \text{ m}^3 - 3\,000 \text{ m}^3 = 2\,000 \text{ m}^3.$$

### 6.3. Applications du théorème d'Archimède

Le théorème n'est rigoureusement valable que si le fluide est au repos ; mais pour des phénomènes « lents », ce théorème constitue une excellente approximation des forces subies par un objet dans un fluide sans viscosité.

#### 6.3.1. Équilibre eau-huile

Reprenons l'exemple du § 5.1.1. Imaginons une goutte d'huile de volume  $V$  dans l'eau. La résultante des forces s'exerçant sur cette goutte est dirigée vers le haut et égale à :

$$(\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{huile}})V \neq 0.$$

La goutte d'huile n'est donc pas en équilibre et se déplace vers la surface supérieure de l'eau. Le liquide le plus dense est au fond du récipient.

#### 6.3.2. Aérostats et montgolfières

Un ballon évoluant dans l'atmosphère est soumis à son poids et à la poussée d'Archimède exercée par l'air. Il subit une force ascensionnelle si sa masse est inférieure à la masse de l'air « déplacé ». Un *aérostat* est un ballon contenant un gaz moins dense que l'air.

Une première solution consiste à introduire un gaz de masse molaire plus faible que celle de l'air (hélium, dihydrogène) dans un ballon fermé. À pression et température identique :

$$\frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}} < 1.$$

Une autre solution est l'utilisation d'un ballon communiquant avec l'extérieur, contenant de l'air chauffé, moins dense que l'air environnant (\*). C'est le principe des montgolfières.

(\* Plus généralement, l'air « chaud » a tendance à s'élever, et c'est l'inverse pour l'air « froid ». Ce phénomène de convection thermique est fréquemment observable : courants thermiques liés à un échauffement dû au Soleil, circulation de l'air chauffé par un radiateur dans une pièce.

## Application 9

### Ascension d'un ballon-sonde

Un ballon-sonde de masse  $m$  sert à emmener à haute altitude un appareillage en vue d'effectuer des mesures. L'enveloppe du ballon contient initialement  $n$  moles de dihydrogène (masse molaire  $M_{\text{H}_2}$ ). L'atmosphère est assimilée à un gaz parfait de masse molaire  $M_{\text{air}}$  en équilibre isotherme à température  $T_0$ . On pose :

$$n_0 = \frac{m}{M_{\text{air}} - M_{\text{H}_2}}.$$

1) Quelle est la force ascensionnelle  $\vec{F} = F\vec{e}_z$  qui s'exerce sur le ballon ? Montrer que  $n_0$  est la quantité minimale de dihydrogène assurant le décollage de celui-ci pour  $m = 50$  kg, et évaluer le volume  $V_0$  correspondant du ballon à l'altitude nulle de départ.

2) Le volume du ballon (initialement flasque) ne peut dépasser une valeur notée  $V_1$  sans que celui-ci n'éclate. Montrer que cela implique l'existence d'une

altitude  $z_1$  maximale atteinte par le ballon, que l'on exprimera en fonction de  $n$ ,  $n_0$ ,  $H = \frac{RT_0}{M_{\text{air}}g}$ ,  $V_0$  et  $V_1$ .

3) En fait, au-delà de l'altitude  $z_1$ , le ballon possède une soupape qui lui permet d'évacuer du gaz à volume constant  $V_1$ . Montrer que cela lui permet d'atteindre une nouvelle altitude maximale  $z_2$ .

1) La force ascensionnelle résulte du poids du ballon, de celui du gaz contenu dans l'enveloppe et de la poussée d'Archimède exercée par l'air :

$$F = [(\rho_{\text{air}}(z) - \rho_{\text{H}_2}(z))V(z) - m]g,$$

où  $V(z)$  désigne le volume du ballon à l'altitude  $z$  :

$$V(z) = \frac{nRT_0}{P(z)}.$$

#### Remarque

La pression  $P(z)$  désigne la pression effective moyenne vue par le ballon à l'altitude  $z$ . Nous savons qu'elle évolue avec une caractéristique  $H$  très grande

devant les dimensions du ballon, et cette notation n'est pas ambiguë. Toutefois, comme nous l'avons déjà remarqué, c'est l'inhomogénéité de la pression qui explique l'existence de la poussée d'Archimède.

La force ascensionnelle peut donc s'écrire :

$$F = [n(M_{\text{air}} - M_{\text{H}_2}) - m]g.$$

Le décollage est possible si la force ascensionnelle est positive pour  $z = 0$ , soit pour  $P = P_0$ .

Nous en déduisons avec  $n_0 = \frac{m}{M_{\text{air}} - M_{\text{H}_2}}$  :

$$V_0 = \frac{mRT_0}{P_0(M_{\text{air}} - M_{\text{H}_2})}.$$

Pour  $T_0 = 273 \text{ K}$  et  $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ , nous avons :

$$V_0 \approx 42 \text{ m}^3$$

(environ 2 m de rayon pour un ballon sphérique).

Ce volume est déjà important pour une charge assez faible, car les masses volumiques entrant en jeu dans le terme de poussée sont celles des gaz.

La force ascensionnelle, constante pour ce modèle, est donc :

$$F = mg \left( \frac{n}{n_0} - 1 \right).$$

2) La pression de l'atmosphère isotherme est :

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right), \text{ avec } H = \frac{M_{\text{air}} g}{RT_0}.$$

Le volume du ballon, supposé en équilibre thermique avec l'atmosphère, est donc :

$$V(z) = V_0 \exp\left(\frac{z}{H}\right) = \frac{nRT_0}{P_0} \exp\left(\frac{z}{H}\right).$$

L'altitude maximale atteinte est  $z_1 = H \ln\left(\frac{n_0 V_1}{n V_0}\right)$ .

3) Avec la soupape,  $V$  reste égal à  $V_1$  au-delà de  $z_1$ , et le nombre de moles  $n(z)$  contenues dans l'enveloppe diminue  $n(z)RT_0 = P(z)V_1$ . La force ascensionnelle n'est plus constante et vaut :

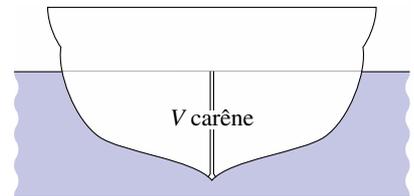
$$F = mg \left( \frac{n(z)}{n_0} - 1 \right) = mg \left[ \frac{V_1}{V_0} \exp\left(\frac{z}{H}\right) - 1 \right].$$

Celle-ci s'annule pour  $z_2 = H \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$ .

### 6.3.3. Équilibre d'un corps plongé dans un fluide

#### 6.3.3.1. Corps flottants

Pour les corps flottants, le « fluide déplacé » est constitué en partie de gaz et en partie de liquide, celui-ci « occupant » le volume de carène  $V_c$  hachuré sur le document 48. Le rapport des masses volumiques du gaz et du liquide permet généralement de confondre la poussée d'Archimède avec celle du liquide. Si le corps flottant s'enfonce, le volume immergé augmente et la poussée d'Archimède l'emporte alors sur le poids : le corps remonte. Le raisonnement s'applique de même au cas d'une élévation du corps flottant. Nous pouvons conclure à la stabilité de ces équilibres vis-à-vis des translations verticales.



Doc. 48. Corps flottant en équilibre (fluide au repos).

#### 6.3.3.2. Équilibre d'un solide entre deux fluides

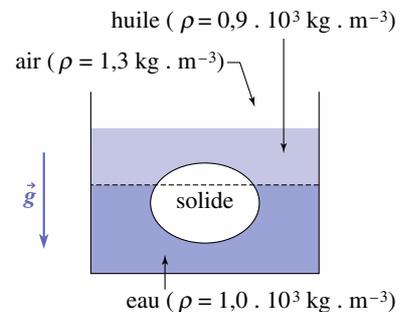
Soit un solide homogène de masse  $M$  et de volume  $V$  flottant entre deux fluides, de l'huile et de l'eau. Quels résultats pouvons-nous déduire de cette observation (doc. 49) ?

- La disposition des fluides correspond à une masse volumique de l'eau supérieure à celle de l'huile.
- La masse volumique moyenne  $\rho_{\text{solide}} = \frac{M}{V}$  du solide est inférieure à celle de l'eau car sinon il descendrait.
- Inversement, elle est supérieure à celle de l'huile car sinon il monterait.

Nous en déduisons l'inégalité :  $\rho_{\text{huile}} < \rho_{\text{solide}} < \rho_{\text{eau}}$ .

Précisons ce résultat avec le théorème d'Archimède : Si  $V_{\text{eau}}$  est le volume de solide immergé dans l'eau, la poussée d'Archimède s'exprime sous la forme :

$$\vec{\Pi} = (\rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} + \rho_{\text{huile}} V_{\text{huile}}) g \vec{u}_z \quad \text{avec} \quad V_{\text{huile}} = V - V_{\text{eau}}.$$



Doc. 49. Équilibre d'un solide entre deux liquides homogènes, incompressibles et non miscibles (eau, huile).

À l'équilibre du solide, elle est opposée au poids de celui-ci, soit :

$$Mg = \rho_{\text{solide}} Vg = (\rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} + \rho_{\text{huile}} V_{\text{huile}})g$$

ou encore :

$$\rho_{\text{solide}} = \frac{V_{\text{eau}} \rho_{\text{eau}} + V_{\text{huile}} \rho_{\text{huile}}}{V_{\text{eau}} + V_{\text{huile}}}$$

L'inégalité  $\rho_{\text{huile}} < \rho_{\text{solide}} < \rho_{\text{eau}}$  est effectivement vérifiée.

Si le solide s'enfonce dans l'eau, le volume  $V_{\text{eau}}$  augmente et le volume  $V_{\text{huile}}$  diminue et la poussée d'Archimède augmente : sa variation est :

$$\Delta \vec{H} = (\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{huile}}) \Delta V_{\text{eau}} g \vec{u}_z$$

Elle tend à faire remonter le solide.

L'équilibre est donc stable vis-à-vis des mouvements verticaux.

Ce phénomène de flottaison d'un solide entre deux fluides se rencontre assez souvent dans la mer où une couche d'eau plus froide et plus salée (donc plus dense) est souvent surmontée par une couche d'eau chaude et moins salée (apport d'eau douce par la pluie et les fleuves). Dans le cas de solides compressibles, il est nécessaire de tenir compte de leur diminution de volume sous l'action de la pression du fluide quand leur profondeur d'immersion augmente. Ce phénomène est mis en évidence dans l'Application 10.

## Application 10

### Expérience des « petits bouts rouges »

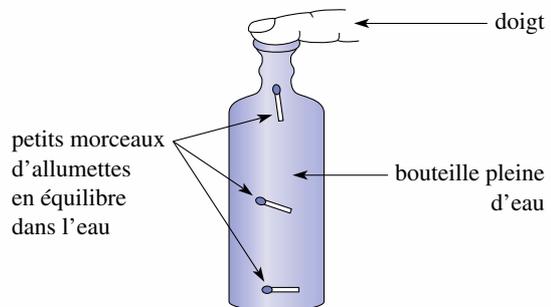
*Ces petits bouts rouges sont obtenus en coupant trois têtes d'allumettes que l'on place dans une bouteille en verre remplie d'eau jusqu'au col.*

*En appuyant fortement un doigt sur la surface libre du liquide : un bout peut couler au fond de la bouteille, un deuxième rester en haut de la bouteille pendant que le troisième peut être amené à mi-hauteur en dosant la pression exercée par le doigt. Proposer une explication.*

Le peuplier utilisé pour réaliser les allumettes est un bois léger et rigide mais il peut être comprimé en appuyant perpendiculairement à la direction moyenne des fibres du bois. Une pression du doigt exercée au niveau du goulot induit une surpression dans toute la bouteille. Les trois morceaux, plus compressibles que l'eau, voient leurs masses volumiques augmenter. Comme leurs compressibilités ne sont pas rigoureusement identiques, il est possible d'appuyer suffisam-

ment fort pour que l'un d'eux coule alors qu'un autre flotte. Le maintien du troisième à mi-eau est obtenu en dosant l'effort sur le goulot.

Le bout enrobé d'une allumette a une masse volumique plus importante que le bois seul. Faire couler les bouts en augmentant la pression est ainsi plus aisé qu'avec des morceaux constitués seulement de bois.



**Doc. 50.** Les trois bouts d'allumette sont en équilibre, entièrement immergés dans l'eau.

## CQFR

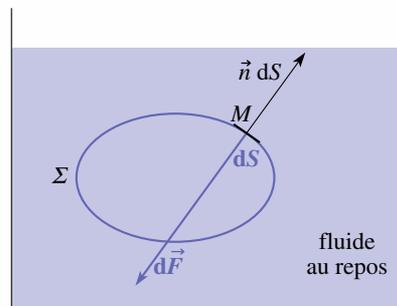
## ● FLUIDES

Les gaz et les liquides sont des fluides. Les premiers sont beaucoup moins denses (environ mille fois moins) et beaucoup plus compressibles ( $\chi_{T, \text{gaz}} \approx 1 \text{ bar}^{-1} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$  et  $\chi_{T, \text{liquide}} \approx 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ ) que les seconds dans des conditions usuelles de température et de pression.

## ● PRESSION D'UN FLUIDE

## • Définition

Soit  $\Sigma$  une surface quelconque d'un fluide au repos. Les phénomènes microscopiques internes au fluide ont une action équivalente à une force de surface sur un système fermé limité par  $\Sigma$ . Cette force de surface est liée à la pression  $P(M)$  en un point quelconque de  $\Sigma$  par  $d\vec{F} = -P(M)d\vec{S}$ .  $d\vec{F}$  est la contribution à cette force de l'élément de surface  $dS$  au voisinage de  $M$  et  $\vec{n}$  le vecteur unitaire normal à  $dS$  sortant de  $\Sigma$ .



La force  $d\vec{F}$  est due à l'action des particules extérieures à  $\Sigma$  sur les particules intérieures à  $\Sigma$ :  $d\vec{F} = -P\vec{n} dS$ .

La pression est une grandeur scalaire donc indépendante de la direction du vecteur  $\vec{n}$ .

## • Interface entre deux fluides

Nous supposons que la pression est continue à l'interface entre deux fluides pour tous les systèmes que nous étudierons.

## • « Équivalent volumique » des forces de pression

L'équivalent volumique des forces de pression a été démontré dans le cas particulier où la pression était fonction d'une seule coordonnée  $z$ . Dans le cas général, cette formule devient  $\vec{f}_V = -\vec{\text{grad}}P$ .

L'équivalent volumique des forces de pression est utilisable pour calculer la résultante et le moment des forces de pression sur un volume  $V$  de fluide. Par contre, il n'est pas utilisable pour calculer le travail des forces pressantes.

## • Statique des fluides dans le champ de pesanteur

La loi de la statique des fluides dans le champ de pesanteur est :  $\vec{\text{grad}}P = \vec{\rho}g$ .

Soit en prenant un axe  $Oz$  orienté selon la verticale montante, la pression ne dépend que de  $z$  et

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g.$$

## CQFR

### ● ATMOSPHERE ISOTHERME

#### • Champ de pression

$$P = P(0) \exp\left(-\frac{z}{H}\right), \quad \text{où} \quad H = \frac{RT_0}{Mg}.$$

#### • Facteur de Boltzmann

Dans un système macroscopique en équilibre à la température  $T_0$ , la probabilité de trouver une particule donnée dans un état d'énergie  $\mathcal{E}$  est proportionnelle au facteur  $\exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T_0}\right)$ , appelé facteur de

Boltzmann. La constante de Boltzmann est  $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

### ● FLUIDES HOMOGÈNES INCOMPRESSIBLES ET NON MISCIBLES

#### • Surfaces isobares

Les isobares sont toujours des surfaces horizontales dans les divers fluides homogènes : le gradient de pression en un point  $M$  de l'espace est fonction de la masse volumique du liquide présent en  $M$ .

#### • Surface de l'interface

L'interface entre deux liquides non miscibles est horizontale.

### ● FORCES EXERCÉES PAR LES FLUIDES AU REPOS

#### • Théorème d'Archimède

Les forces pressantes exercées par un fluide quelconque au repos sur un corps placé en son sein ont une résultante, appelée poussée d'Archimède, opposée au poids du « fluide déplacé ».

La poussée est appliquée au centre d'inertie  $C$  du « fluide déplacé », appelé centre de poussée.

La résultante de forces de pression s'exerçant sur une surface fermée est nulle si la pression est uniforme.

# Contrôle rapide

## Avez-vous retenu l'essentiel ?

- ✓ Quelles sont les deux différences principales entre un liquide et un gaz ?
- ✓ Quelle relation existe-t-il entre la force de pression et la pression ?
- ✓ Quelle est la loi de l'hydrostatique ?
- ✓ Qu'est-ce que le facteur de Boltzmann ?
- ✓ Quelle est la formulation du théorème d'Archimède ?

## Du tac au tac (Vrai ou faux)

### 1. La force de pression exercée par un élément de fluide sur une surface $dS$ est :

- a. dans le plan de la surface
- b. orthogonale à ce plan
- c. dirigée vers le fluide
- d. indépendante de la direction de la surface  $dS$
- e. égale en norme à  $PdS$ .

### 2. La pression dans un liquide :

- a. augmente avec l'altitude
- b. est une fonction exponentielle de l'altitude s'il est isotherme
- c. est une fonction affine de l'altitude
- d. varie d'autant plus rapidement que le liquide est dense
- e. peut-être considérée comme constante sur une hauteur de l'ordre du mètre.

### 3. La pression dans un gaz modélisé par un gaz parfait :

- a. est une fonction affine de l'altitude

- b. est une fonction exponentielle de l'altitude s'il est isotherme
- c. peut être considérée comme constante sur une hauteur de l'ordre du mètre.

### 4. Deux ballons de baudruche (A) et (B) sont pesés vides puis remplis de diazote pour (A) et d'air pour (B). Leur volume fait dans les deux cas 1 L. Les différences de masse sont notées $\Delta m_A$ et $\Delta m_B$ . La masse volumique de l'air est de 1,3 g/L.

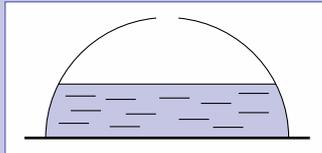
- a.  $\Delta m_A \approx \Delta m_B \approx 1,3$  g
- b.  $\Delta m_A < \Delta m_B$  si les deux ballons sont gonflés à la même pression
- c.  $\Delta m_A > \Delta m_B$  si les deux ballons sont gonflés à la même pression
- d.  $\Delta m_B \approx 1,3$  g si la pression de l'air dans le ballon est de 1 bar
- e.  $\Delta m_B \approx 1,3$  g si la pression de l'air dans le ballon est de 2 bar.

► Solution, page 82.

# Exercices

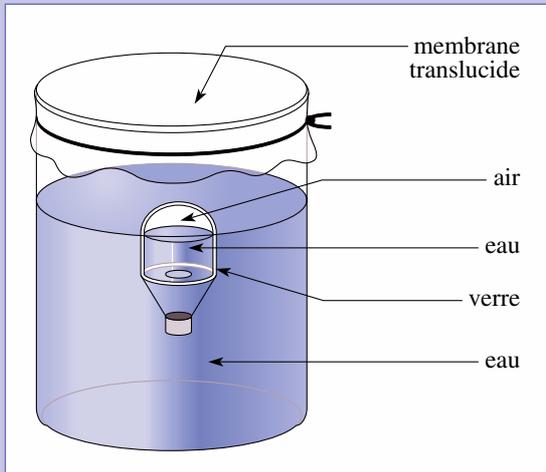
## 1 Soulèvement d'une calotte sphérique

Pour quelle hauteur d'eau la cloche sphérique, de masse  $m$ , renversée sur le plan horizontal, va-t-elle se soulever ?



## 2 Instabilité d'un ludion

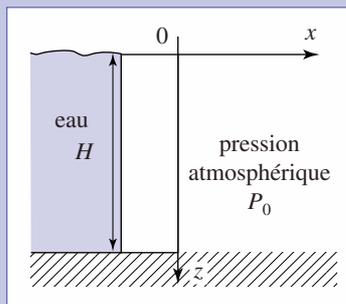
Un ludion est constitué d'une nacelle accrochée à une cloche sous laquelle a été introduit un peu d'air. La quantité d'air introduite permet de faire flotter le ludion, son sommet étant proche de la surface libre de l'eau contenue dans le récipient, comme sur le schéma suivant.



Le récipient est clos par une membrane souple imperméable à l'air. Lorsque l'on appuie sur la membrane, le ludion coule. Comment expliquer cette observation ?

## 3 Barrage

Un barrage retient de l'eau sur une hauteur  $H$  et une largeur  $L$ . On s'intéresse aux efforts exercés par l'eau – de masse volumique  $\rho$  – sur le mur du barrage.



1) Déterminer l'expression de la force de poussée exercée par le fluide sur ce mur.

2) Montrer que, pour le calcul du moment résultant, tout se passe comme si cette force s'exerçait en un point  $C$  de

la paroi. Déterminer la position de  $C$  (qui porte le nom de centre de poussée).

3) Pourquoi les barrages ont-ils la forme d'un demi-cylindre, et non d'un plan ?

## 4 Correction de pression dans un liquide

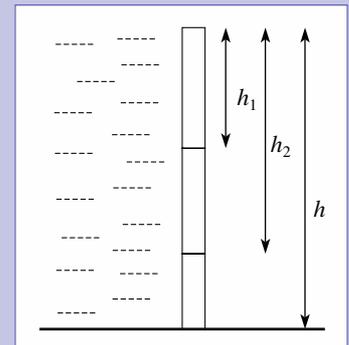
La compressibilité de l'eau (à  $T = 273$  K) est faible mais non nulle :  $\chi_T = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ . Sa masse volumique à pression atmosphérique est  $\rho_0 = 1,02 \text{ kg} \cdot 10^3 \cdot \text{m}^{-3}$ .

Évaluer l'erreur relative commise lorsque la valeur de la surpression  $p = P - P_0$  est assimilée, en considérant que l'eau est totalement incompressible, à  $\rho gh$  à la profondeur  $h$ . Faire l'application numérique pour l'écart relatif à une profondeur  $h = 8\,000$  m dans un océan.

## 5 Poussée et centres de poussée sur un mur de barrage

Calculer les longueurs  $h_1$  et  $h_2$  assurant l'identité des forces horizontales de poussée sur les trois éléments du mur de barrage ci-contre.

Calculer alors les positions des centres de poussée respectifs.



## 6 Atmosphère polytropique

Dans les couches basses de l'atmosphère (troposphère), le modèle de l'atmosphère isotherme doit être remplacé par un modèle où la température varie avec l'altitude.

On admet la loi empirique d'évolution :  $T(z) = T_0 - \lambda z$ , avec  $T_0 = 273$  K et  $\lambda = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$ .

On pose  $H = \frac{RT_0}{Mg}$ , où  $M$  est la masse molaire moyenne de l'air. L'air est toujours supposé parfait.

- 1) Donner l'expression du champ de pression  $P(z)$ .
- 2) Tracer, sur un même graphe,  $P(z)$  pour ce modèle et pour le modèle de l'atmosphère isotherme.

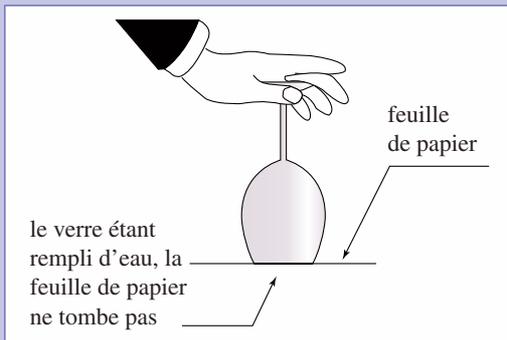
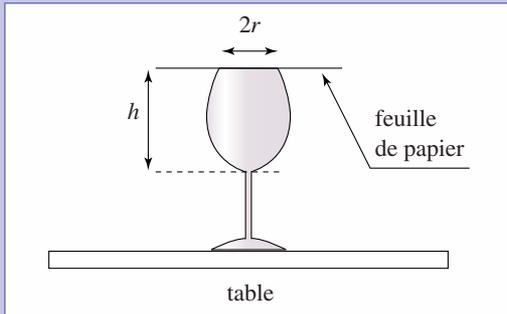
3) Montrer que la relation qui lie  $P(z)$  et  $\rho(z)$ , où  $\rho(z)$  est la masse volumique de l'air, est de la forme  $\frac{P(z)}{\rho(z)^k} = \text{cte}$  ; on exprimera  $k$  en fonction de  $T_0$ ,  $\lambda$  et  $H$ .

Comparer cette relation à celle du modèle de l'atmosphère isotherme.

7

**Pression dans un liquide et pression atmosphérique**

1) On remplit complètement, avec de l'eau, un verre cylindrique de hauteur  $h = 10 \text{ cm}$  et de rayon  $r = 3 \text{ cm}$ . On pose sur ce verre une feuille de papier, puis on retourne l'ensemble ; on constate que la feuille ne tombe pas. Expliquer qualitativement.



2) On remplace la feuille de papier par un disque de plomb de rayon  $r' = 4 \text{ cm}$  et d'épaisseur  $e$  ; calculer l'épaisseur  $e_{\min}$  pour que la feuille tombe lorsque l'on retourne le verre. On donne la masse volumique du plomb  $\rho = 11,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Commenter.

8

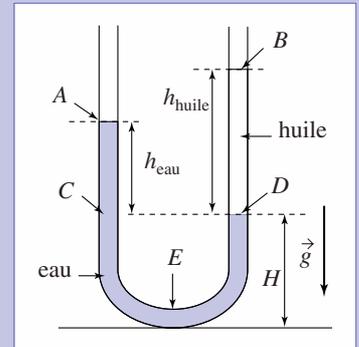
**Mélange eau-huile**

Dans tout l'exercice, l'eau et l'huile sont considérées comme des liquides homogènes, incompressibles et non miscibles, de masses volumiques respectives  $\rho_E = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $\rho_H = 0,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

1) Lorsque l'on mélange dans un récipient cylindrique, un verre par exemple, de l'eau et de l'huile, on observe que l'eau reste en-dessous de l'huile et que la surface de séparation de ces deux fluides est horizontale.

Justifier ces observations.

2) Soit un tube en U dans lequel on verse de l'eau, puis de l'huile dans l'une des branches. La situation observée à l'équilibre est représentée sur le schéma ci-contre.



Déterminer la relation liant les masses volumiques et les hauteurs  $h_{\text{eau}}$  et  $h_{\text{huile}}$ , ainsi que la pression au point E.

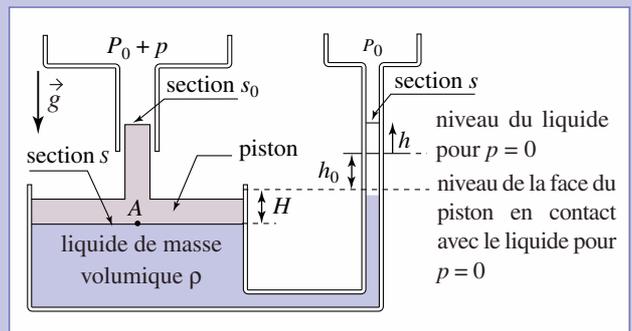
9

**Manomètre différentiel**

Le schéma ci-dessous décrit le principe d'un manomètre différentiel qui permet de mesurer la surpression  $p$  ; on notera  $m$  la masse du piston.

1) Relier le déplacement  $h$  du niveau de liquide à la surpression  $p$  régnant dans le récipient de gauche et aux paramètres  $\rho, g, s, S$  et  $S_0$ .

2) Comparer ce résultat à celui que l'on obtiendrait avec un manomètre classique à tube de section constante. Conclusion ?



# Corrigés

Solution du tac au tac, page 79.

- Vrai : b, e      Faux : a, c, d
  - Vrai : c, d      Faux : a, b, e
  - Vrai : b, c      Faux : a,
  - Vrai : b, e      Faux : a, c, d
- pour d et e, pensez à la poussée d'Archimède.

**1** Pour le calcul de la force exercée par le fluide sur la coque demi-sphérique, seule la surpression  $p = \rho g(h - z)$  de l'eau par rapport à l'air intervient. La poussée globale sera dirigée selon la verticale ( $Oz$ ), avec :

$$dF_z = p2\pi r dr$$

pour l'élément de surface hachuré sur la figure (on utilise la surface projetée sur le plan orthogonal à  $Oz$ ).

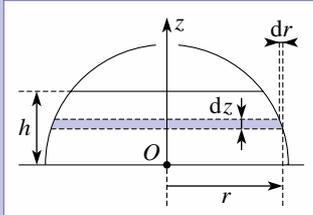
Or  $r^2 + z^2 = R^2$ , donc  $r(z) dr(z) = -z dz$ , donc la poussée subie vaut :

$$\vec{F} = F\vec{e}_z, \text{ avec } F = \int_{z=0}^h \rho g(h-z)2\pi z dz = \frac{\pi}{3}\rho g h^3,$$

qui doit être supérieure au poids  $Mg$  de la calotte pour que celle-ci se soulève,

soit,  $Mg < \frac{\pi}{3}\rho g h^3$ .

$$h > \left(\frac{3M}{\pi\rho}\right)^{1/3} \text{ avec bien sûr } h < R, \text{ soit } M < \frac{\pi R^3}{3}\rho.$$



**2** Lorsque l'on appuie sur la membrane, la pression augmente dans le récipient ; la surpression se faisant sentir en tout point du fluide du récipient. Cela ne change guère la masse volumique de l'eau, mais provoque une contraction de la poche d'air emprisonnée dans le ludion. Le volume d'eau « déplacé » par le ludion diminue, alors que son poids est inchangé. La poussée d'Archimède n'est plus suffisante pour le maintenir en équilibre et il commence à couler. Ce faisant, la pression vue par le ludion augmente encore, et le phénomène précédent est amplifié : le ludion coule jusqu'à toucher le fond du récipient.

L'évolution du gaz n'est cependant pas isotherme et, si l'expérience décrite est parfaitement réalisable, il ne faudrait pas conclure trop vite à l'instabilité certaine d'un ludion en équilibre entre deux eaux.

**3** 1) La force élémentaire s'écrit :

$$d\vec{F} = (P - P_0)dS\vec{e}_x$$

(pression  $P$  de l'eau à gauche, pression atmosphérique  $P_0$  à droite), avec les orientations choisies sur le schéma de l'énoncé.

Avec  $d\vec{S} = Ldz\vec{e}_x$ , et  $P - P_0 = \rho g z$ , il vient :

$$\vec{F} = F\vec{e}_x, \text{ avec } F = \int_0^H \rho g z L dz = \frac{1}{2}\rho g L H^2.$$

2) On calcule, de même, le moment des forces pressantes au point  $O$ , en projection sur ( $Oy$ ) :  $d\Gamma_0 = z dF$ .

Donc :

$$\Gamma_0 = \int_0^H z \rho g z L dz = \frac{1}{3}\rho g L H^3.$$

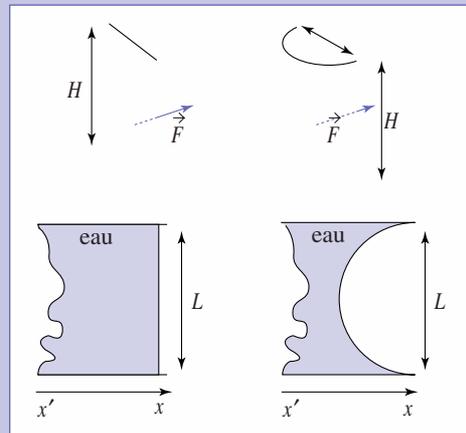
On constate que ce résultat est identique à :

$$\vec{\Gamma}_0 = \vec{OC} \wedge \vec{F}$$

en prenant :  $\vec{OC} = \frac{2H^3}{3H^2}\vec{e}_z = \frac{2}{3}H\vec{e}_z$ .

3) Les schémas ci-après montrent que la force  $\vec{F}$  est dirigée suivant l'axe ( $Ox$ ), que le barrage soit plan ou demi-cylindrique compte tenu de la symétrie du problème : les composantes de la force de poussée suivant les autres axes s'annulent lors de l'intégration.

Le choix d'une forme demi-cylindrique ne modifie donc pas la poussée, mais permet au matériau constitutif du mur (béton) de travailler de différentes manières (en torsion et surtout en compression), ce qui augmente sa résistance.



**4** 
$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = +\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$$

La compressibilité du liquide est non nulle mais faible. La masse volumique  $\rho$  dépend assez peu de la pression. On peut donc écrire

$$d\rho = \rho\chi_T dP \approx \rho_0\chi_T dP.$$

En intégrant cette relation, il vient :

$$\rho - \rho_0 = \rho_0\chi_T(P - P_0).$$

L'équation de la statique des fluides nous donne alors :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g = -\rho_0 g(1 + \chi_T(P - P_0)).$$

$$\text{Soit : } \frac{dP}{1 + \chi_T(P - P_0)} = -\rho_0 g dz.$$

$$\frac{1}{\chi_T} \ln(1 + \chi_T(P - P_0)) = -\rho_0 g z + \text{cte}.$$

En  $z = 0$ ,  $P = P_0$  donc cte = 0.

$$\text{D'où } \ln(1 + \chi_T(P - P_0)) = -\rho_0 g \chi_T z.$$

$$P - P_0 = \frac{1}{\chi_T}(e^{-\rho_0 g \chi_T z} - 1).$$

Application numérique :  $z = -8\,000$  m     $P - P_0 = 8,17 \cdot 10^7$  Pa.

En première approximation,  $P - P_0 = \rho g h$  donnait  $8 \cdot 10^7$  Pa.

L'écart relatif entre les deux résultats est seulement de 2 %, ce qui justifie le fait que l'eau est couramment considérée comme incompressible.

5

On pourra s'aider de l'Application 7 du cours.

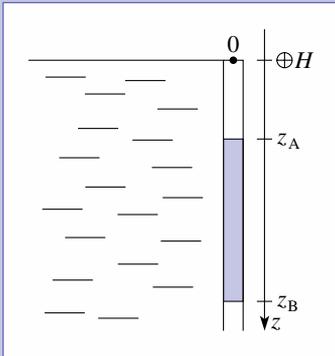
La poussée exercée par l'eau et l'air sur l'élément de paroi compris entre les abscisses  $z_A$  et  $z_B$  est :

$$\Pi = \int_{z_A}^{z_B} \rho g z H dz = \rho g H \frac{z_B^2 - z_A^2}{2},$$

$H$  désignant la largeur (supposée constante) du barrage.

Le moment en  $O$  de ces actions est :

$$\Gamma_0 = \int_{z_A}^{z_B} z \rho g z H dz = \rho g H \frac{z_B^3 - z_A^3}{3}.$$



Tout se passe, pour le calcul de ce moment, comme si toute la poussée s'exerçait au point  $C$  d'abscisse :

$$z_C = \frac{2}{3} \frac{z_B^3 - z_A^3}{z_B^2 - z_A^2}.$$

Dans le cas qui nous intéresse, l'égalité des trois poussées impose :

$$h_1^2 = h_2^2 - h_1^2 = H^2 - h_2^2, \text{ soit } h_1 = \frac{H}{\sqrt{3}} \text{ et } h_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} H.$$

Les positions des trois centres de poussée s'en déduisent :

$$\begin{cases} z_{C_1} = \frac{2}{3} \frac{h_1^3 - 0}{h_1^2 - 0} = \frac{2}{3\sqrt{3}} H; \\ z_{C_2} = \frac{2}{3} \frac{h_2^3 - h_1^3}{h_2^2 - h_1^2} = \frac{2(2\sqrt{2} - 1)}{3\sqrt{3}} H; \\ z_{C_3} = \frac{2}{3} \frac{H^3 - h_2^3}{H^2 - h_2^2} = \frac{2(3\sqrt{3} - 2\sqrt{2})}{3\sqrt{3}} H. \end{cases}$$

6

1) La relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g \text{ et } P = \rho \frac{RT}{M}$$

(l'air est supposé parfait).

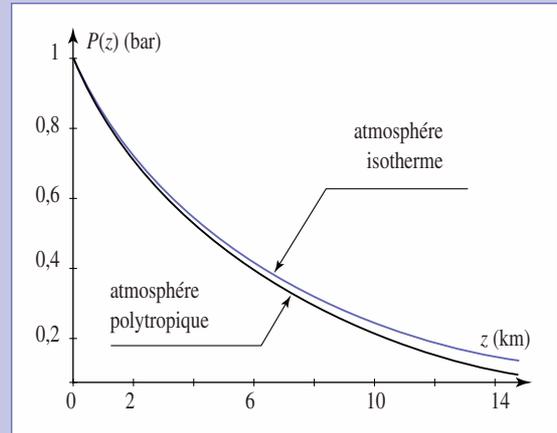
$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz,$$

après avoir exprimé la masse volumique  $\rho = \frac{MP}{RT}$ .

En exprimant  $T = T_0 - \lambda z$ ,  $\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{R} \frac{dz}{T_0 - \lambda z}$  et en intégrant :

$$P(z) = P(0) \left(1 - \frac{\lambda z}{T_0}\right)^{\frac{T_0}{\lambda H}}. \quad (1)$$

2) Les deux courbes sont tracées ci-dessous.



La pression décroît moins vite dans le cas de l'atmosphère isotherme.

Dans les deux cas,  $P(z)$  décroît fortement avec l'altitude (essoufflement en haute montagne, pressurisation des cabines d'avions pour les vols à haute altitude, etc.).

3) En exprimant  $\rho(z)$  à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits, puis en remplaçant  $P$  et  $T$  par leurs expressions, on obtient (3.2) :

$$\rho(z) = \rho(0) \left(1 - \frac{\lambda z}{T_0}\right)^{\frac{T_0 - \lambda H}{\lambda H}}, \text{ avec } \rho(0) = \frac{MP(0)}{RT_0}.$$

En élevant la relation (3.2) à la puissance  $k = \frac{T_0}{T_0 - \lambda H}$  et en faisant le rapport avec la relation (1), il vient :

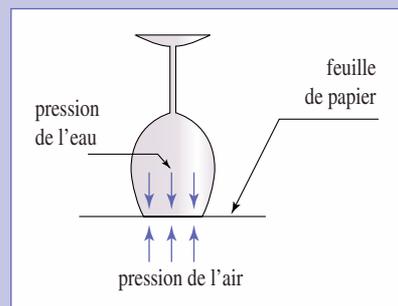
$$\left[\frac{\rho(z)}{\rho(0)}\right]^k = \frac{P(z)}{P(0)}, \text{ soit } \frac{P(z)}{\rho(z)^k} = \text{cte}.$$

Cette relation est à rapprocher de la relation  $PV^k = \text{cte}$ , que l'on obtient pour une transformation polytropique de gaz parfait.

Pour une transformation isotherme, on a  $k = 1$ .

7

1) La feuille est soumise à la pression de l'eau qui la surmonte et à la pression de l'air atmosphérique.

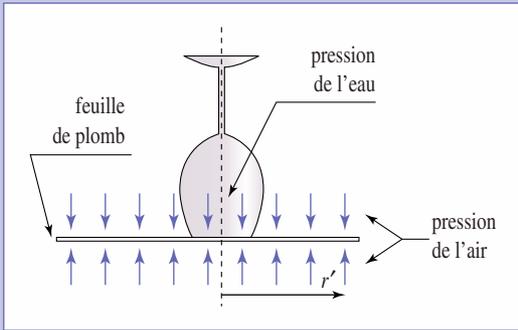


# Corrigés

La pression de l'eau à la base du verre retourné est de l'ordre de 0,01 bar ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}}gh$ ) alors que la pression atmosphérique est de l'ordre de 1 bar. La feuille, de masse négligeable, est donc collée au verre par la pression atmosphérique et ne tombe pas.

2) Le poids du disque de plomb est  $\Pi = \rho g e \pi r'^2$ .

La résultante des forces de pression exercées par l'air sur la feuille de plomb est  $F = PS = P_{\text{atm}} \pi r'^2$ .



En négligeant la force de pression due à l'eau (cf. 1)), on obtient l'épaisseur minimale :

$$e_{\text{min}} = \frac{P_{\text{atm}} r^2}{\rho g r'^2} = 0,5 \text{ m} !$$

Ce résultat peut paraître surprenant, mais il illustre l'importance de la force de pression exercée par l'air : pour la première expérience, il faudrait plus de 10 m de hauteur d'eau pour que la feuille tombe.

**Remarque :**

Nul doute que cette dernière manipulation soit difficile à réaliser... En revanche, la première est simple et spectaculaire.

**8** 1) • On suppose qu'une goutte d'huile est versée dans l'eau ; si elle était en équilibre « entre deux eaux », cela voudrait dire que la poussée d'Archimède due à l'eau compenserait exactement son poids, c'est-à-dire que  $(\rho_E - \rho_H)V_{\text{goutte}} = 0$ , ce qui est absurde puisque  $\rho_E > \rho_H$ .

La goutte remonte donc à la surface et, en raison de la tension superficielle, s'étale à la surface de l'eau.

• On s'intéresse à la pression à l'intérieur d'un des fluides : un élément de volume de ce liquide est toujours soumis à la force volumique de ce liquide et à l'équivalent volumique des forces de pression. Lorsqu'il est en équilibre, on a toujours  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ .

Puisque chaque fluide est incompressible et homogène,

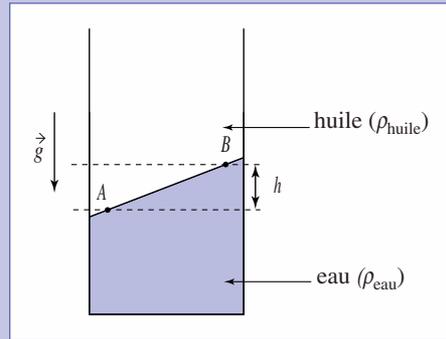
$$p_i(z) = -\rho_i g z + \text{cte}.$$

On suppose que l'interface est inclinée et non horizontale (cf. schéma ci-après).

Dans chaque liquide,  $p_i$  ne dépend que de  $z$  :

$$p_{\text{eau}}(B) = p_{\text{eau}}(A) - \rho_E g h$$

et : 
$$p_{\text{huile}}(B) = p_{\text{huile}}(A) - \rho_H g h'$$



D'autre part, on sait que la pression est continue à l'interface de deux milieux homogènes donc :

$$p_{\text{eau}}(A) = p_{\text{huile}}(A) \text{ et } p_{\text{eau}}(B) = p_{\text{huile}}(B) ;$$

l'ensemble de ces relations conduit à l'égalité des masses volumiques, ce qui est absurde. L'interface est bien horizontale.

2) • Les pressions en A et B sont égales à la pression atmosphérique,  $p_a$ .

• Dans l'eau :  $p_C = p_{D_{\text{eau}}}$

$$p_C = p_A + \rho_E g h_{\text{eau}}$$

$$p_E = p_A + \rho_E g (H + h_{\text{eau}}).$$

• Dans l'huile :  $p_D_{\text{huile}} = p_B + \rho_H g h_{\text{huile}}$ ,

$$p_E = \rho_E g H + \rho_H g h_{\text{huile}} + p_B.$$

•  $p_D_{\text{huile}} = p_{D_{\text{eau}}}$ ,  $p_A = p_B = p_a$

Ainsi : 
$$\rho_E h_{\text{eau}} = \rho_H h_{\text{huile}},$$

et : 
$$p_E = p_a + g[\rho_H h_{\text{huile}} + \rho_E H].$$

**9** 1) • On écrit l'égalité de la pression dans le liquide au niveau du point A de la surface du piston en contact avec le liquide (cf. le schéma de l'énoncé). Soit  $P'$  la valeur de cette pression lorsque  $p \neq 0$  :

$$P' = P_0 + \rho g (H + h_0 + h).$$

Soit  $P'_c$  la valeur de cette pression lorsque  $p = 0$  :

$$P'_c = P_0 + \rho g h_0.$$

D'où, par différence  $P' - P'_c = \rho g (H + h)$ .

• On écrit l'équilibre du piston de masse  $m$  :

• pour  $p \neq 0$  :  $(P_0 + p)S_0 + P_0(S - S_0) + mg = P'S$  ;

• pour  $p = 0$  :  $P_0 S_0 + P_0(S - S_0) + mg = P'_c S$  ;

d'où, par différence  $(P' - P'_c)S = pS_0$ .

On en déduit  $p = \frac{S}{S_0} \rho g (H + h)$ , et, sachant que la conservation du volume du liquide impose :

$$HS = hs, \quad p = \frac{S}{S_0} \rho g h \left(1 + \frac{s}{S}\right) = \rho g h \left(\frac{s+S}{S_0}\right).$$

2) Pour un manomètre de mêmes sections, on aurait  $p' = 2\rho g h'$ . Le dispositif précédent est donc plus sensible.

# Premier principe de la thermodynamique Bilans d'énergie

# 4

## Introduction

*Jusqu'à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, les machines étaient directement mises en mouvement par les hommes, les animaux ou des sources d'énergie naturelles telles que le vent ou des chutes d'eau. Les savants et les ingénieurs de l'époque s'intéressaient beaucoup au concept de travail dans le but d'améliorer le rendement de ces machines, c'est-à-dire le rapport entre le « travail utile » et le « travail dépensé ».*

*Lorsqu'apparurent les premières machines à vapeur fonctionnant grâce à la combustion du charbon, un nouveau problème se posa aux ingénieurs : comment produire plus de travail à partir de l'énergie thermique de cette combustion ?*

*Le concept de chaleur devint rapidement une des préoccupations essentielles des scientifiques : la mécanique cédait la place à la thermodynamique. Le physicien anglais James Prescott Joule (1818-1889) mit au point des expériences d'une grande précision qui lui permirent de quantifier les relations entre le travail et la chaleur. Dès 1843, il donna une première formulation du principe de conservation de l'énergie. À partir de 1847, Joule fut soutenu dans ses travaux par William Thomson (1824-1907) alors jeune professeur de l'université de Glasgow. En reconnaissance de son œuvre, ce dernier fut anobli et devint Lord Kelvin.*

## O B J E C T I F S

- Fonctions d'état d'énergie interne  $U$  et enthalpie  $H$ .
- Bilans énergétiques.
- Travail des forces de pression.

## P R É R E Q U I S

- Le gaz parfait.
- Équilibre thermodynamique d'un système.
- Notions sur l'énergie interne d'un gaz.

## Introduction - Définitions

### 1.1. Système et milieu extérieur

Considérons un *système matériel* (une certaine quantité de gaz par exemple) contenu à l'intérieur d'une surface fermée. Cette surface peut être :

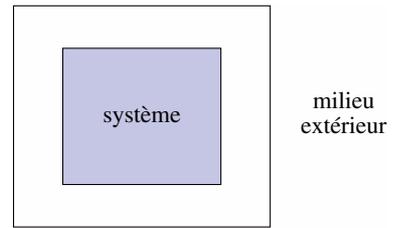
- matérielle : c'est le cas pour le gaz contenu dans un récipient fermé (*doc. 1a*) ;
- imaginaire : c'est le cas pour une tranche d'air quelconque qui se déplace dans la conduite d'un système de ventilation (*doc. 1b*).

Tout ce qui n'est pas le système constitue le *milieu extérieur*. Le système peut échanger avec le milieu extérieur de l'énergie ou de la matière à travers la surface de contact, fermée, qui le délimite.

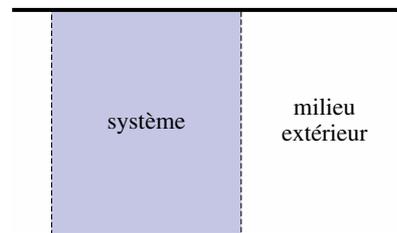
Il est très important de définir de *manière très précise* le système étudié ; ainsi, lorsqu'on considère un gaz enfermé dans un récipient, il faut bien préciser si le système étudié est le gaz seul (le récipient fait alors partie du milieu extérieur) ou s'il est constitué du gaz et du récipient.

Dans ce cours, nous parlerons :

- d'un système isolé, lorsqu'il n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur ;
- d'un système fermé, lorsqu'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur ;
- d'un système ouvert, dans les autres cas.



**Doc. 1a.** Gaz contenu dans un récipient fermé.



**Doc. 1b.** Quantité d'air se déplaçant dans une conduite.

### 1.2. Transformation d'un système : équilibre thermodynamique interne

Soit un réservoir d'un volume de quelques  $\text{dm}^3$  séparé en deux parties par un piston parfaitement étanche ; l'un des compartiments contient une certaine quantité de gaz (le « système »), l'autre compartiment est vide, l'ensemble étant dans cet état depuis suffisamment longtemps pour ne plus évoluer macroscopiquement (*doc. 2*).

Pour le « système » gaz, la pression, le volume et la température sont bien définis ;  $(P_1, V_1, T_1)$  sont connus et l'équation d'état liant ces grandeurs  $f(P_1, V_1, T_1) = 0$  est vérifiée.

**Le système est en équilibre thermodynamique interne.**

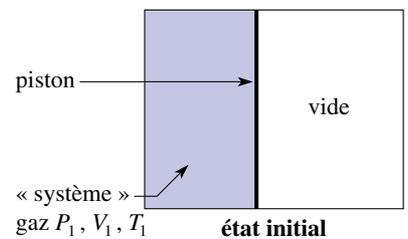
#### 1.2.1. Transformation lente

Partant de cet état initial, déplaçons extrêmement lentement le piston vers la droite.

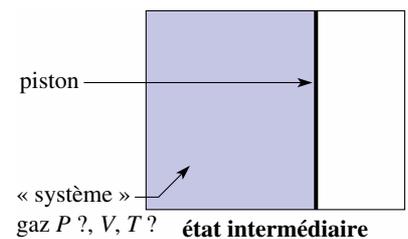
Lorsque nous modifions les paramètres du gaz (ici le volume), un temps caractéristique  $\tau_c$ , relatif à l'uniformisation des paramètres intensifs, est nécessaire pour retrouver un état d'équilibre interne (*doc. 3*).

Ce temps  $\tau_c$  (fonction de la vitesse des particules, des dimensions du réservoir, ...) est très faible dans le cas des gaz : la vitesse moyenne des particules d'un gaz est de l'ordre de  $v = 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Si ces particules sont dans un cube d'arête  $d = 10 \text{ cm}$ , par exemple, un ordre de grandeur raisonnable de ce temps correspond

$$\text{à } \tau_c \approx \frac{d}{v} \approx 10 \cdot 10^{-3} \text{ s} = 10 \text{ ms.}$$



**Doc. 2.** État initial.



**Doc. 3.** Déplacement très lent du piston.

Déplaçons le piston très lentement jusqu'à ce qu'il se trouve contre la paroi du récipient, le gaz occupant dans l'état final l'ensemble du récipient (doc. 4).

Nous dirons que le gaz a subi une transformation. Au cours de cette transformation lente, le « système » gaz passe de l'état initial  $(P_1, V_1, T_1)$  à l'état final  $(P_2, V_2, T_2)$  par une suite d'équilibres thermodynamiques internes : les paramètres intensifs  $(P, T, \dots)$  sont quasiment les mêmes en tout point et à tout instant  $f(P, V, T) = 0$ .

### 1.2.2. Transformation brutale

Considérons maintenant l'expérience suivante : partons du même état (doc. 2). Cassons le piston, le gaz se détend et s'engouffre dans la seconde partie du réservoir. Au bout d'un certain temps, la pression et la température du gaz sont uniformes.

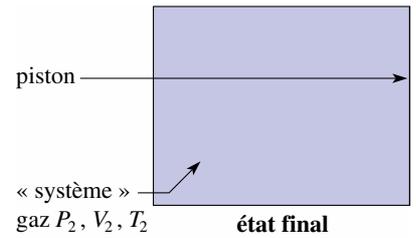
Lorsque nous cassons le piston (doc. 5), le gaz « cherche » instantanément à occuper tout le volume. Durant cette phase, la pression et la température ne sont pas définies : nous ne sommes pas en présence d'un état d'équilibre thermodynamique interne. La relation  $f(P, V, T) = 0$  ne peut être vérifiée, car nous ne connaissons ni  $P$ , ni  $T$  !

Ensuite, il existe une phase d'uniformisation des paramètres intensifs du gaz (pendant un temps de l'ordre de  $\tau_c$ ). Nous obtenons alors un état d'équilibre thermodynamique interne avec  $P'_2, V_2$  et  $T'_2$  tels que  $f(P'_2, V_2, T'_2) = 0$ .

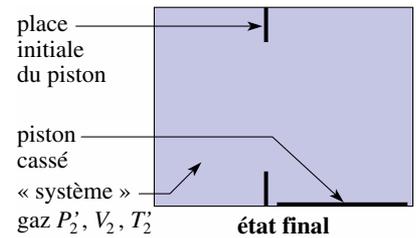
Le gaz a subi une transformation brutale. Entre les deux états  $(P_1, V_1, T_1)$  et  $(P'_2, V_2, T'_2)$ , les paramètres d'état du système ne sont pas définis, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de passage par une suite d'états d'équilibre thermodynamique interne.

#### Remarque

Au cours d'une transformation brutale, ou lorsqu'il existe un choc, il ne peut y avoir d'état d'équilibre thermodynamique interne. Dans les autres cas (sauf indication contraire donnée par la personne décrivant la manipulation), l'évolution du système est modélisée par une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique interne.



Doc. 4. État final obtenu après un déplacement lent du piston.



Doc. 5. État final obtenu après avoir cassé le piston. Nous pouvons noter que la température finale  $T'_2$  et la pression finale  $P'_2$  du gaz ne sont pas forcément égales à celle  $T_2$  et  $P_2$  du gaz dans l'état final de la transformation précédente.

## Application 1

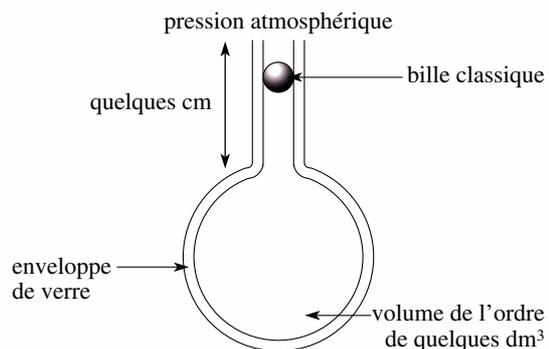
### Recherche d'un état d'équilibre thermodynamique interne

Une bille se déplace dans le goulot d'un ballon tout en empêchant l'air du ballon d'en sortir. Le mouvement de la bille est oscillatoire de période voisine de la seconde. Le rayon du ballon est de 8 cm et celui de la bille de 1 cm.

La vitesse de propagation du son dans l'air est dans les conditions usuelles  $c = 330 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- 1) Quelle longueur caractéristique du mouvement peut-on construire à l'aide des données ?
- 2) Peut-on définir les grandeurs d'état du système gazeux : air enfermé dans le ballon ?
- 3) En serait-il de même si on remplaçait la bille par un émetteur ultrasonore de fréquence 40 kHz (doc. 6) ?

- 1) La bille fait subir au gaz des successions de détentes et compressions analogues à une onde sonore. La longueur caractéristique de ce phénomène est la longueur d'onde  $\lambda = c T_0 \approx 330 \text{ m}$ .



Doc. 6.

2)  $\lambda$  est très supérieure aux dimensions caractéristiques du ballon, les paramètres d'état intensifs du gaz peuvent donc être considérés comme uniformes dans le ballon. La température et la pression du gaz dans le ballon sont donc définies.

3) Pour une onde ultrasonore  $\lambda = 8$  mm. Cette longueur est suffisamment grande par rapport à l'échelle

microscopique pour pouvoir définir **localement** une température et une pression à l'échelle mésoscopique mais nous ne pouvons pas parler de température et de pression du système gazeux.

Le système n'est pas en équilibre thermodynamique interne car ses paramètres d'état intensifs ne sont pas uniformes.

## 2 Énergie d'un système thermodynamique

Dans ce paragraphe nous généralisons les résultats du *chapitre 2* à un système ( $S$ ) qui peut être constitué de sous-systèmes dont les paramètres d'états (en particulier la température) ne sont pas nécessairement égaux. Nous supposons uniquement qu'il existe une échelle mésoscopique où en particulier la température, la pression, la vitesse moyenne des particules sont définies.

Nous décomposerons alors le système en un ensemble de sous-systèmes ( $S_k$ ) où les paramètres d'états sont uniformes et en conséquence définis pour chacun d'entre eux. Pour tous ces sous-systèmes, l'énergie interne est celle définie au *chapitre 2*.

### 2.1. Énergie cinétique

L'énergie cinétique est une grandeur extensive. L'énergie cinétique du système ( $S$ ) est la somme des énergies cinétiques de chacun des sous-systèmes ( $S_k$ ).

Dans le *chapitre 2*, nous avons fait la distinction entre :

- l'énergie d'agitation ou énergie cinétique barycentrique  $\mathcal{E}_K^* = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} m v_i^{*2} \right)$ ;
- l'énergie cinétique macroscopique  $\frac{1}{2} N m v(G)^2$ .

Cette distinction peut être généralisée au système ( $S$ ).

L'énergie cinétique macroscopique d'un système ( $S$ ) est la somme des énergies cinétiques macroscopiques des sous systèmes ( $S_k$ ), de même son énergie cinétique d'agitation est la somme des énergies d'agitation thermique des ( $S_k$ ).

$$\mathcal{E}_K = \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} + \mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}} \quad \text{avec} \quad \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} = \sum_k \frac{1}{2} N_k m v(G_k)^2$$

et 
$$\mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}} = \sum_k \mathcal{E}_K^*(S_k).$$

### 2.2. Énergie potentielle interne

Au niveau microscopique, toutes les forces d'interaction entre les particules dérivent d'une énergie potentielle :

- dans l'eau liquide, l'interaction liée à la « liaison hydrogène » est d'origine électrostatique ;
- dans un solide ionique, l'interaction liée à la cohésion du cristal est aussi d'origine électrostatique ;
- la force de frottement qui est introduite pour étudier le mouvement de glissement d'une masse sur un plan incliné est en fait aussi une interaction de type

électromagnétique entre les atomes de la masse et les atomes du plan incliné appartenant à la surface de contact.

Il est donc simple de définir l'énergie potentielle interne du système ( $S$ ) comme la somme des énergies potentielles d'interactions des seules particules qui le composent.

Quel lien existe entre l'énergie potentielle interne de ( $S$ ) et celle des sous-systèmes ( $S_k$ ) ?

Prenons l'exemple d'une interaction à grande distance : l'interaction gravitationnelle du système Terre-Soleil.

L'action Soleil  $\rightarrow$  Terre est une action extérieure pour le système (Terre), et l'action Terre  $\rightarrow$  Soleil est aussi extérieure au système (Soleil). Pourtant l'interaction Terre  $\leftrightarrow$  Soleil est intérieure au système (Terre-Soleil).

**En général, il n'y a pas additivité des énergies potentielles internes car il faut tenir compte des énergies d'interaction entre les sous-systèmes ( $S_k$ ) (doc. 7).**

Il est tentant d'additionner les énergies potentielles internes de chacun des sous-systèmes. Mais il ne faut pas croire que l'énergie potentielle interne est une grandeur extensive :

$$\mathcal{E}_{P_{\text{int}}}(S) = \sum_k \mathcal{E}_{P_{\text{int}}}(S_k) + \sum_{\text{couples } (k, k')} \mathcal{E}_P(\text{interaction } S_k \leftrightarrow S_{k'})$$

Ce problème n'est pas limité aux interactions à grande distance : l'interaction au niveau de l'interface entre deux milieux, par exemple, dans une bulle de savon (tension superficielle), pose aussi ce problème (doc. 8).

Ces cas particuliers peuvent être résolus au niveau théorique en ajoutant des termes correctifs à l'énergie interne du système.

Heureusement, dans la majorité des cas rencontrés, les énergies d'interaction entre deux sous-systèmes représentent une part négligeable de l'énergie potentielle interne du système.

**Nous supposons par la suite que pour le système sur lequel nous travaillons, l'énergie potentielle interne est la somme des énergies potentielles internes des sous-systèmes ( $S_k$ ).**

### 2.3. Énergie interne

Avec l'hypothèse faite sur l'extensivité des énergies potentielles internes, la somme des énergies internes de chacun des systèmes ( $S_k$ ) est égale à la somme de l'énergie d'agitation de ( $S$ ) et de l'énergie potentielle interne de ( $S$ ).

Cette grandeur est définie comme l'énergie interne de ( $S$ ).

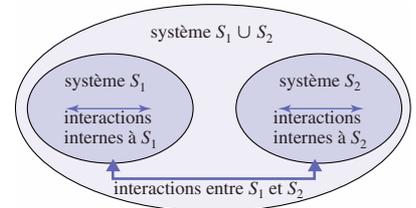
**L'énergie interne  $U$  d'un système ( $S$ ) est la somme de son énergie cinétique d'agitation  $\mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}}$  et de son énergie potentielle interne  $\mathcal{E}_{P_{\text{int}}}$ .**

$$U = \mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{int}}}$$

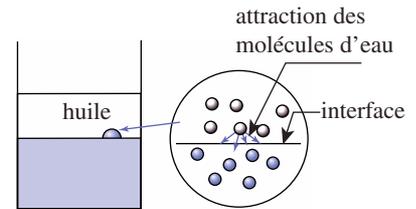
**L'énergie interne est une grandeur extensive : si ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) sont deux systèmes disjoints, l'énergie interne  $U_{S_1 \cup S_2}$  du système ( $S_1 \cup S_2$ ) est la somme des énergies internes de ( $S_1$ )  $U_{S_1}$  et ( $S_2$ )  $U_{S_2}$  :**

$$U_{S_1 \cup S_2} = U_{S_1} + U_{S_2}$$

**Pour un système à l'équilibre thermodynamique interne, l'énergie interne est une fonction d'état, c'est-à-dire qu'elle dépend d'un petit**



**Doc. 7.** L'énergie interne de  $S_1 \cup S_2$  inclut les interactions mutuelles entre les systèmes  $S_1$  et  $S_2$  non comptabilisées dans les énergies internes de  $S_1$  ou de  $S_2$ .



**Doc. 8.** L'énergie d'interaction au niveau de l'interface entre l'eau et l'huile n'est ni interne à l'eau ni interne à l'huile.

**nombre de variables, ses paramètres d'état. Pour un gaz parfait ou une phase condensée idéale, elle n'est fonction que de la température du système (cf. chapitre 2).**

*Remarques*

- L'énergie interne ainsi définie contient la totalité des énergies d'interactions internes au système : énergie d'interaction aux niveaux nucléaire, atomique, moléculaire et intermoléculaire.

- En général, dans une transformation physique (compression par exemple), seule l'énergie d'interaction intermoléculaire varie. Les énergies d'interaction nucléaire, moléculaire et atomique restent constantes et n'interviennent pas dans les bilans d'énergie interne.

En revanche, lors d'une réaction chimique il y a modification des structures moléculaires et il est nécessaire de tenir compte de l'énergie d'interaction moléculaire dans les bilans d'énergie interne. Ceci est fait en introduisant l'énergie de formation d'une espèce chimique.

- L'énergie interne d'un système peut être définie hors équilibre à condition de pouvoir préciser les paramètres d'état intensifs au niveau mésoscopique.

Les cas de système hors équilibre que nous rencontrerons se résumeront à un système constitué de deux (ou quelques) sous-systèmes qui sont, eux, à l'équilibre thermodynamique interne ; par exemple, deux solides à des températures initiales différentes.

### 2.4. Énergie totale

L'énergie mécanique d'un système est la somme de son énergie cinétique  $\mathcal{E}_K$  et des énergies potentielles d'interaction de ses particules entre elles et avec l'extérieur  $\mathcal{E}_P$  :  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_K + \mathcal{E}_P$ .

Nous pouvons décomposer son énergie cinétique en énergie cinétique d'agitation  $\mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}}$  et énergie cinétique macroscopique  $\mathcal{E}_{K_{\text{macro}}}$ . De même, nous pouvons séparer les énergies d'interaction mutuelles des particules du système  $\mathcal{E}_{P_{\text{int}}}$  et les énergies d'interaction avec l'extérieur  $\mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}$ .

$$\mathcal{E}_P = \mathcal{E}_{P_{\text{int}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}$$

Nous aboutissons donc au résultat suivant :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}} + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{int}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{ext}}} = U + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}$$

Nous pouvons introduire une nouvelle expression de l'énergie mécanique, l'énergie totale  $\mathcal{E} = U + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}$ .

Cette expression généralise celle vue en mécanique.

Par exemple, pour l'énergie totale d'une masse  $m$  d'eau à la température  $T$ , se déplaçant à la vitesse  $v$  à l'altitude  $z$ , s'écrit :

$$\mathcal{E} = mU_m(T) + \frac{1}{2}mv^2 + mgz$$

où  $U_m(T)$  est l'énergie interne massique de l'eau.

**L'énergie totale est définie par :  $\mathcal{E} = U + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}$ .**

**Elle permet de traiter un problème liant mécanique et thermodynamique sans devoir le traiter au niveau microscopique.**

## 2.5. Variations d'énergie interne

### ■ Comment calculer la variation d'énergie interne d'un système thermodynamique entre deux états d'équilibre thermodynamique interne ?

Il suffit d'utiliser la propriété suivante : l'énergie interne est une fonction d'état : il est inutile de mesurer l'évolution des paramètres du système au cours de la transformation. Seules les valeurs de ces paramètres dans l'état initial et dans l'état final importent.

La différence  $U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$  que nous noterons  $\Delta U$  est indépendante de la transformation et ne dépend que des états de départ et d'arrivée du système qui sont des états d'équilibre thermodynamique interne.

### ■ Comment calculer l'énergie interne d'un système thermodynamique composé de quelques sous-systèmes dont chacun est à l'équilibre thermodynamique interne ?

L'énergie interne est extensive. C'est la somme des énergies internes de chacun des sous-systèmes que nous pouvons assimiler à ceux vus au *chapitre 2*. En général, ce sont des gaz parfaits ou des phases condensées pour lesquelles l'énergie interne ne dépend que de la seule température.

Soit un système (S) constitué de quelques sous-systèmes évoluant entre des états initial (1) et final (2) où ces sous-systèmes sont à l'équilibre thermodynamique interne. La variation d'énergie interne de (S) ne dépend que des valeurs des paramètres d'état de chacun des sous-systèmes dans les états (1) et (2). Elle est notée  $\Delta U = U_2 - U_1$ .

Elle est la somme des variations de l'énergie interne de chacun de ses sous-systèmes ( $S_k$ ).

Souvent ceux-ci sont des gaz parfaits ou des phases condensées idéales et  $\Delta U$  s'exprime alors en fonction des seules températures  $T_{1k}$  et  $T_{2k}$  de ses sous-systèmes dans les états (1) et (2).

# Application 2

## Quelques exemples de variation d'énergie interne

La capacité calorifique molaire à volume constant du dioxygène et du diazote vérifie, dans les conditions usuelles, une équation du type :  $C_{V,m} = A + BT + CT^2$  où  $T$  est la température en kelvin.

	diazote	dioxygène
A (J . K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	18,1	17,9
B (J . K <sup>-2</sup> . mol <sup>-1</sup> )	7,61 . 10 <sup>-3</sup>	11,5 . 10 <sup>-3</sup>
C (J . K <sup>-3</sup> . mol <sup>-1</sup> )	-1,4 . 10 <sup>-6</sup>	-3,2 . 10 <sup>-6</sup>

Ces deux gaz sont considérés comme parfaits.

L'air contient environ quatre moles de diazote pour une mole de dioxygène. Quelle est la variation d'énergie interne :

- de cinq « moles » d'air quand sa température varie de 0 °C à 100 °C ;
- d'un système initialement constitué de quatre moles de diazote initialement à 0 °C et d'une mole de dioxygène initialement à 50 °C sous pression atmosphérique, mélangées et comprimées de façon à atteindre une température de 100 °C sous une pression de 2 bar ?

Prenons deux sous-systèmes ( $S_1$ ) constitué du dioxygène et ( $S_2$ ) constitué du diazote.

L'énergie interne est additive donc  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$ . De plus, l'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de sa température.

Pour une mole de gaz dont la température varie de  $T_1$  à  $T_2$  :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} (A + B T + C T^2) dT$$

$$= A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_1^3).$$

Pour quatre moles de diazote initialement à 0 °C et finalement à 100 °C :

$$\Delta U_2 = 4 \left( 18,1(373 - 273) + \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{2}(373^2 - 273^2) - \frac{1,4 \cdot 10^{-6}}{3}(373^3 - 273^3) \right) \approx 8,16 \text{ kJ}.$$

Pour une mole de dioxygène initialement à 50 °C et finalement à 100 °C :

$$\Delta U_1 = 17,9(373 - 273) + \frac{11,5 \cdot 10^{-3}}{2}(373^2 - 273^2) - \frac{3,2 \cdot 10^{-6}}{3}(373^3 - 273^3) \approx 2,13 \text{ kJ}.$$

Pour une mole de dioxygène initialement à 50 °C et finalement à 100 °C :

$$\Delta U'_1 = 17,9(373 - 323) + \frac{11,5 \cdot 10^{-3}}{2}(373^2 - 323^2) - \frac{3,2 \cdot 10^{-6}}{3}(373^3 - 323^3) \approx 1,09 \text{ kJ}.$$

Dans le premier cas :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 10,29 \text{ kJ}.$$

Dans le deuxième cas :

$$\Delta U = \Delta U'_1 + \Delta U_2 = 9,25 \text{ kJ}.$$

Remarquons, dans le deuxième cas, que ni la pression, ni la façon d'opérer le mélange n'intervient car  $U$  est une fonction d'état donc indépendante du chemin suivi ; elle ne dépend que de la température pour des gaz parfaits.

## 3 Premier principe de la thermodynamique

### 3.1. Existence de deux formes de transfert d'énergie

Nous avons remarqué que lors de la transformation d'un système d'un état (1) vers un état (2), il était possible de calculer la variation d'énergie interne du système à partir de la mesure de ses paramètres d'état intensifs.

Nous allons prendre deux exemples où le seul paramètre d'état modifié est la température.

Nous pouvons alors calculer la variation d'énergie interne du système à l'aide de mesures thermométriques.

#### 3.1.1. Transfert thermique

Envisageons une première expérience simple (*doc. 9*).

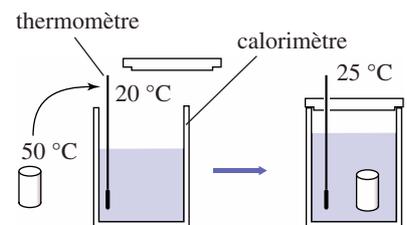
Plaçons dans un calorimètre, récipient isolé thermiquement de l'extérieur, de l'eau à température ambiante ( $T_1 = 20$  °C). Plaçons ensuite dans le calorimètre un cylindre de cuivre préalablement chauffé (température mesurée à l'aide d'un thermomètre : 50 °C).

La température de l'eau augmente jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre identique à celle atteinte par le cylindre de cuivre.

L'énergie interne du système eau-calorimètre a augmenté alors que celle du système cylindre de cuivre a diminué.

Il y a eu transfert d'énergie par le seul contact cuivre, eau. Ce transfert d'énergie est appelé **transfert thermique**.

Nous pouvons uniquement le rendre plus ou moins rapide en isolant le cylindre avec du papier ou des épaisseurs variables de polystyrène. *Le transfert thermique n'est pas directement mesurable.*



**Doc. 9.** Transfert thermique entre un cylindre de cuivre et un calorimètre. La température du cylindre passe de 50 °C à 25 °C et celle du calorimètre de 20 °C à 25 °C.

Nous pouvons, en revanche, calculer à partir des températures initiales et finales du calorimètre et du cylindre de cuivre leur variation d'énergie interne et vérifier que  $\Delta U_{\text{calorimètre, eau}} + \Delta U_{\text{cuivre}} = 0$ .

**Nous pouvons uniquement ralentir le transfert thermique entre deux corps (en fait le rendre très lent à l'échelle de la durée de l'expérience). Le transfert thermique n'est mesurable que par la variation d'énergie interne du système.**

### 3.1.2. Interprétation du transfert thermique

Étudions l'eau de température  $T_0$  en contact avec le cylindre de cuivre à la température  $T$  (doc. 10).

La température est le reflet de l'agitation thermique d'un corps. L'agitation thermique de l'eau est inférieure à celle des atomes du cuivre.

Les molécules d'eau arrivant sur le cylindre en repartent avec une vitesse en moyenne plus élevée. Elles vont communiquer de proche en proche aux autres molécules d'eau une vitesse moyenne plus importante. L'énergie cinétique microscopique de l'eau augmente et celle du cuivre diminue.

Il y a donc un transfert d'énergie (sous forme d'énergie cinétique désordonnée des molécules) du cuivre vers l'eau. Ce transfert ne peut pas être comptabilisé comme un travail au niveau mésoscopique puisque, à cette échelle, l'eau et le bloc de cuivre sont au repos.

Ce transfert d'énergie est un transfert thermique ou transfert de chaleur. Il est communément appelé « chaleur » et est noté  $Q$ .

#### Remarque

Le transfert thermique n'est directement calculable que lorsque le système est isolé thermiquement, c'est-à-dire quand il est nul ! Isoler parfaitement un système n'est pas réalisable, en revanche, il est possible de l'isoler suffisamment pour que pendant la durée de l'expérience le transfert thermique soit négligeable. On parle alors de **transformation adiabatique**.

### 3.1.3. Équivalence historique travail, chaleur

Envisageons l'expérience du document 11, semblable à l'expérience que Joule mit au point en 1849 et qu'il a perfectionné pendant les vingt-cinq dernières années de sa vie.

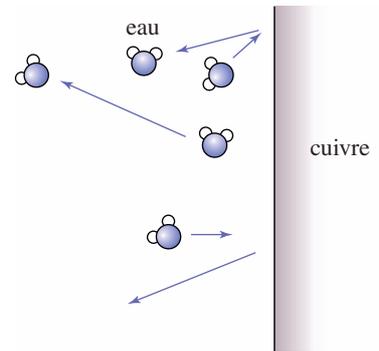
Un calorimètre en cuivre contient de l'eau. Un cylindre mis en rotation par la chute de deux masses identiques entraîne un agitateur à palettes. Celui-ci est freiné par le passage de l'eau entre les palettes fixes et mobiles.

Le freinage est suffisamment efficace pour que les masses se déplacent à faible vitesse et que l'énergie cinétique du dispositif mécanique soit négligeable. De plus, les frottements des parties mécaniques sont très faibles si bien que la totalité du travail du poids des masses lors de leur mouvement  $W = 2Mgh$  est transmis par l'agitateur au fluide.

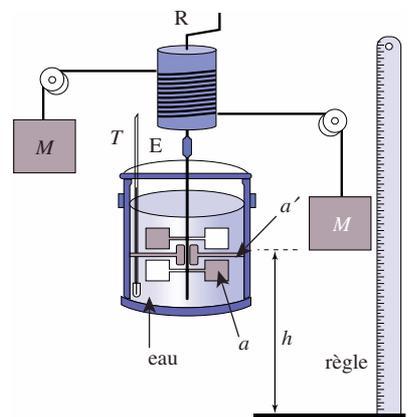
Le récipient est isolé thermiquement de l'extérieur. Il n'y a pas de transfert d'énergie du type vu sur l'expérience précédente. Le transfert d'énergie se fait par l'intermédiaire de l'agitateur à palettes. Ce transfert vaut  $W = 2Mgh$ .

Calculons, à partir des températures initiale et finale du système la variation d'énergie interne. Nous vérifions  $\Delta U = W$ .

**Il existe deux formes de transfert d'énergie à un système, un transfert thermique par contact avec un corps de température différente de celle du système, et un transfert par un travail  $W$  mesurable directement fourni au système.**



**Doc. 10.** Au contact du cuivre, l'énergie cinétique moyenne de molécules d'eau augmente. La vitesse moyenne des autres molécules augmente lors des chocs avec ces molécules.



- C : calorimètre en cuivre
- a : système de palettes mobiles
- a' : système de palettes fixes
- E : dispositif permettant de séparer le cylindre de l'agitateur lors de la remontée des poids
- T : thermomètre
- M : masses tombant d'une hauteur  $h$

**Doc. 11.** Expérience de Joule : mesure de la variation d'énergie interne par transfert mécanique au calorimètre.

### 3.1.4. Analogie

Nous pouvons faire une analogie hydraulique des notions de travail et de chaleur (doc. 12).

Imaginons que nous sommes sur une plage et creusons un trou dans le sable au bord de la mer.

Ce trou peut se remplir (ou se vider) de deux manières différentes :

- par infiltration d'eau à travers le sable (l'eau de mer peut arriver dans le trou en passant par le sable et inversement) ;
- à l'aide d'un seau ou d'un arrosoir avec lequel nous pouvons transférer de l'eau de la mer vers le trou ou inversement.

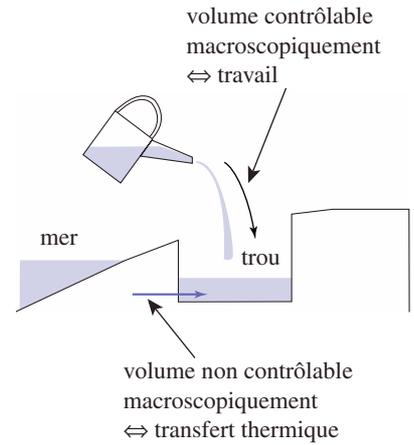
L'analogie est la suivante : le volume d'eau dans le trou est l'énergie interne. Nous le mesurons par la mesure de la hauteur d'eau dans le trou (la température).

Ce volume varie de deux façons différentes :

- *l'infiltration* : elle est liée à des phénomènes microscopiques. Elle est non contrôlable et non directement mesurable et nous pouvons, au mieux, isoler le trou avec un sac plastique pour l'éviter. C'est l'analogue du transfert thermique. Le sac plastique est une paroi adiabatique ;
- *le transfert d'eau avec un seau* : il est contrôlable macroscopiquement, mesurable. C'est l'analogue du travail.

L'analogie avec la conservation de l'énergie se traduit par l'équation de conservation :

volume d'eau final – volume d'eau initial = volume infiltré + volume versé  
(avec les conventions de signe de la thermodynamique).



**Doc. 12.** Analogie d'échanges de volume d'eau avec les échanges d'énergie par travail ou transfert thermique.

## 3.2. Premier principe de la thermodynamique

### 3.2.1. Conventions et unités

En thermodynamique les conventions sont toujours les suivantes :

**Soit un système (S) fermé :**

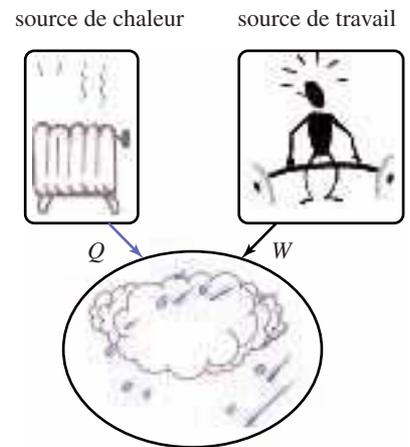
- le travail  $W$  est le travail des forces (ou actions) macroscopiques extérieures sur (S). Il est algébrique. Un travail positif correspond à un travail reçu par (S), un travail négatif correspond à un travail fourni par (S) ;
- de même, le transfert thermique (ou transfert de chaleur)  $Q$  correspond à un transfert d'énergie de l'extérieur vers le système à travers la surface délimitant le système. Il est positif si la « chaleur » est reçue par le système, négatif sinon ;
- le travail et le transfert thermique se mesurent tous les deux en joules (symbole : J).

### 3.2.2. Premier principe pour un système immobile

Dans un premier temps, supposons que l'énergie cinétique macroscopique du système (S) étudié est nulle. Ceci représente la majorité des cas étudiés dans le cours de thermodynamique (doc. 13).

**Pour un système fermé macroscopiquement au repos, le bilan d'énergie dans une transformation quelconque s'écrit :**

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



**Doc. 13.** Premier principe de la thermodynamique.

Il peut aussi être formulé de la façon suivante :

**Il existe une fonction d'état extensive  $U$  appelée énergie interne relative au système ( $S$ ) telle que lors d'une transformation de ce système, sa variation est égale à la somme du travail  $W$  et du transfert calorifique  $Q$  échangés avec l'extérieur.**

### ■ Interprétation

Écrivons le théorème de l'énergie cinétique au niveau microscopique pour l'ensemble des molécules du système ( $S$ ) :

$$\sum_{i \text{ état 2}} \mathcal{E}_{K_i}^2 - \sum_{i \text{ état 1}} \mathcal{E}_{K_i}^1 = \mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}}^2 - \mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}}^1 = \text{travail de toutes les forces.}$$

Nous pouvons décomposer ce travail en trois termes :

- le travail des actions intérieures au système valant  $-\Delta \mathcal{E}_{P_{\text{int}}}$  car les actions intérieures dérivent au niveau microscopique d'une énergie potentielle ;
- le travail des forces extérieures accessibles au niveau mésoscopique,  $W$  ;
- le travail des actions extérieures qui n'est pas accessible directement,  $Q$ .

Le bilan global s'écrit donc :

$$\mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}}^2 - \mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}}^1 = -(\mathcal{E}_{P_{\text{int}}}^2 - \mathcal{E}_{P_{\text{int}}}^1) + W + Q \text{ soit } \Delta U = W + Q$$

avec  $U = \mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{int}}}$ .

$U$  étant une fonction d'état, sa variation est calculable en mesurant les paramètres d'état du système dans les états initial et final.  $W$  est un travail mécanique (ou d'un autre type, électrique par exemple) calculable lors de la transformation envisagée. Le transfert thermique  $Q = \Delta U - W$  est introduit pour assurer la conservation de l'énergie.

**Le transfert thermique  $Q$  ne peut pas être mesuré mais il est calculé par la différence entre  $\Delta U$  et  $W$ .**

Reprenons les deux expériences que nous avons étudiées.

• Dans la première expérience aucun travail n'a été fourni au système ( $S$ ) [calorimètre-eau]. En revanche, il y a eu transfert thermique du cylindre de cuivre vers ce système. Ce transfert thermique a donc pour valeur  $Q = \Delta U_S$ . Le système calorimètre + eau + cylindre ne reçoit ni travail ni transfert thermique, donc son énergie interne reste constante soit :  $\Delta U_S + \Delta U_{\text{cuivre}} = 0$ .

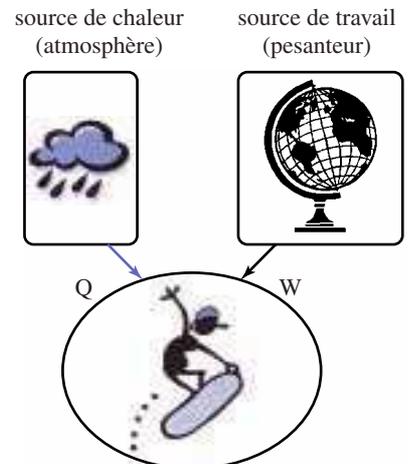
• Dans la deuxième expérience, le calorimètre est thermiquement isolé. Nous en déduisons que le transfert thermique  $Q$  est négligeable  $Q \approx 0$ . La variation d'énergie interne du système [calorimètre-eau] est égale au travail du poids des masses.

### 3.2.3. Premier principe pour un système en mouvement

Si le système fermé ( $S$ ) possède une énergie cinétique macroscopique  $\mathcal{E}_{K_{\text{macro}}}$ , liée au mouvement d'ensemble d'un ou de plusieurs de ses sous-systèmes, le premier principe est modifié pour tenir compte de cette forme d'énergie (doc. 14).

**Pour un système fermé ( $S$ ) d'énergie cinétique macroscopique  $\mathcal{E}_{K_{\text{macro}}}$ , le bilan d'énergie dans une transformation quelconque s'écrit :**

$$\Delta(U + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}}) = W + Q.$$



système étudié  $\Delta U + \Delta \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} = W + Q$

**Doc. 14.** Premier principe pour un système en mouvement.

Pour utiliser la notion d'énergie totale, nous pouvons aussi l'écrire sous la forme :

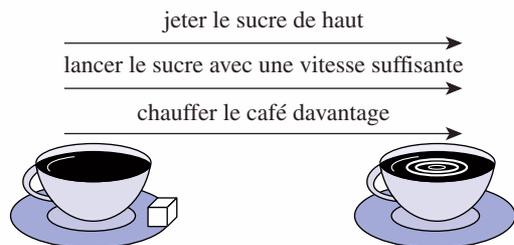
$$\Delta \mathcal{E} = \Delta(U + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}) = W_{\text{autre}} + Q.$$

où  $\mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}$  représente l'énergie potentielle d'interaction entre le système et l'extérieur et  $W_{\text{autre}}$  le travail des forces extérieures ne dérivant pas d'une énergie potentielle.

## Application 3

### Comment obtenir du café chaud

Un amateur de café aime boire son café chaud (à 50 °C). Malheureusement le sucre qu'il y ajoute risque de le refroidir car il est à la température ambiante 20 °C (doc. 15).



état initial : café à 50 °C  
sucre à 20 °C sur la table

état final : café sucré  
à 50 °C

**Doc. 15.** Trois méthodes pour avoir du café sucré à 50 °C. Laquelle est la plus efficace ?

Il envisage trois méthodes pour obtenir une température finale de 50 °C.

1) Prendre un café à 50 °C et faire tomber le sucre de suffisamment haut pour que la température finale du mélange reste égale à 50 °C.

2) Prendre un café à 50 °C et lancer le sucre avec une vitesse suffisante pour que la température finale du mélange reste égale à 50 °C.

3) Prendre un café à une température supérieure, l'addition du sucre l'amenant à 50 °C.

La masse d'un sucre est  $m = 5$  g. L'énergie interne massique du sucre est du type  $U_m = U_{m_0} + c_m t$  ( $c_m = 500 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $t$  température en degré Celsius).

L'énergie interne de la tasse pleine de café sans sucre est du type  $U_{\text{tasse}} = U_0 + C t$  avec  $U_0$  une constante et  $C = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

On prendra  $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

La transformation est supposée s'effectuer sans transfert thermique de l'extérieur et la dissolution du sucre est athermique.

1) De quelle hauteur  $h$  doit-il faire tomber le sucre dans le premier cas ?

2) Quelle vitesse doit-il communiquer au sucre dans le deuxième cas ?

3) Quelle température initiale doit avoir le café dans le troisième cas ?

4) Conclure.

Prenez comme système l'ensemble sucre et café.

**1) Première méthode pour obtenir un café à 50 °C**

État initial : le sucre à 20 °C immobile à la hauteur  $h$  au-dessus du café, le café à 50 °C.

État final : café sucré à 50 °C.

Il n'y a pas d'énergie cinétique macroscopique dans l'état initial et dans l'état final d'où  $\Delta U_{\text{système}} = W$ .

La seule force extérieure qui travaille est le poids du sucre d'où  $W = mgh$ . Nous pouvons aussi écrire  $\Delta(U_{\text{système}} + \mathcal{E}_{P_{\text{pesanteur}}}) = 0$  ce qui revient au même.

L'énergie interne du café ne varie pas, celle du sucre varie de  $\Delta U_{\text{sucre}} = m c_m (\theta_f - \theta_i)$  où  $\theta_i$  est sa température initiale (20 °C) et  $\theta_f$  sa température finale 50 °C.

$\Delta U_{\text{système}} = \Delta U_{\text{sucre}} = mgh$  donne :

$$h = \frac{m c_m (\theta_f - \theta_i)}{mg} = \frac{c_m (\theta_f - \theta_i)}{g} = \frac{500 \cdot 30}{10} = 1500 \text{ m}.$$

**2) Deuxième méthode**

État initial : le sucre à 20 °C à la vitesse  $v$  juste au-dessus du café, le café à 50 °C.

État final : café sucré à 50 °C.

Dans l'état initial, le sucre possède une énergie cinétique macroscopique  $\frac{1}{2}mv^2$ . Il n'y a ni travail ni transfert thermique entre les états initial et final soit :

$$\Delta(U + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}}) = 0. \quad \Delta U_{\text{café}} = 0,$$

$$\Delta U_{\text{sucre}} = mc_m(\theta_f - \theta_i) \quad \Delta \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} = -\frac{1}{2}mv^2$$

d'où :  $mc_m(\theta_f - \theta_i) - \frac{1}{2}mv^2 = 0$  soit :

$$v = \sqrt{2c_m(\theta_f - \theta_i)} = 170 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 620 \text{ km/h.}$$

Ces méthodes sont déconseillées car le café risque d'éclabousser la nappe (doc. 16a) !

### 3) Troisième méthode

État initial : le sucre à 20 °C immobile juste au-dessus du café, le café à la température  $\theta_{i_{\text{café}}}$ .

État final : café sucré à 50 °C.

Le système n'échange ni travail ni chaleur avec l'extérieur, d'où  $\Delta U_{\text{système}} = 0$ .

Soit comme  $\Delta U_{\text{café}} = C(\theta_f - \theta_{i_{\text{café}}})$

et  $\Delta U_{\text{sucre}} = mc_m(\theta_f - \theta_i)$  :

$$\begin{aligned} \theta_{i_{\text{café}}} &= \theta_f + \frac{mc_m}{C}(\theta_f - \theta_i) = 50 + \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 500}{100} \cdot 30 \\ &= 50,75 \text{ °C.} \end{aligned}$$

Cette méthode ne présente pas de difficulté.

**4) Cette expérience montre que les échanges thermiques sont équivalents à des travaux mécaniques très grands. C'est une des raisons pour lesquelles l'expérience de Joule est très délicate à réaliser.**

travail fourni au sucre pour lui communiquer son énergie :  $W$



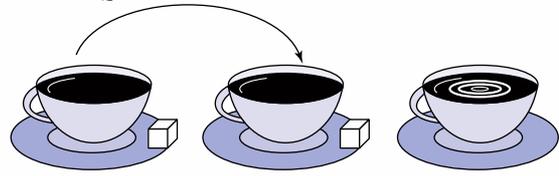
état initial : café à 50 °C, sucre à 20 °C sur la table

état intermédiaire : sucre à la vitesse de 170 m/s

état final (théorique !) : café sucré à 50 °C

**Doc. 16a.** Pour parvenir à l'état final, du travail a été fourni au système.

chaleur fournie au café pour l'amener à 50,75 °C :  $Q$



état initial : café à 50 °C, sucre à 20 °C sur la table

état intermédiaire : café à 50,75 °C

état final : café sucré à 50 °C

**Doc. 16b.** Pour parvenir à l'état final, de la chaleur a été fournie au système.

Pour se fixer les idées, 1 MJ (10 % de la ration alimentaire journalière d'un homme) permet de faire monter une masse de 100 kg de 1 000 m et ne permet pas de porter à ébullition 3 litres d'eau initialement à 20 °C (température finale 99 °C) !

## 3.3. Remarques sur le premier principe de la thermodynamique

### ■ L'équilibre thermodynamique interne est-il nécessaire pendant la transformation ?

Non. Pour pouvoir appliquer le premier principe de la thermodynamique entre un état initial et un état final, il faut que les énergies internes initiale et finale soient définies, ce qui est peu contraignant.

Nous ne rencontrerons tout de même que des cas simples pouvant revenir à des systèmes à l'équilibre thermodynamique interne dans les états initial et final.

**Nous appliquerons le premier principe entre l'instant initial et l'instant final à la transformation, même si le système n'est pas en équilibre thermodynamique interne entre ces deux états.**

■ Pourquoi écrit-t-on  $W, Q$  et  $\Delta U$  lors d'une transformation d'un système thermodynamique ?

L'énergie interne  $U$  est une fonction d'état. Ainsi, quelle que soit la transformation qui le fait passer d'un état (1) à un état (2) fixés, l'énergie interne initiale vaut  $U_1$  fonction des paramètres d'état dans l'état (1), et son énergie interne finale vaut  $U_2$ , calculée pour les valeurs des paramètres d'état dans l'état (2).

Les notations  $\Delta U = U_2 - U_1$  et  $dU$  pour une transformation infinitésimale signifient que la variation de  $U$  ne dépend pas du chemin suivi pour aller de (1) à (2). Il est inutile de connaître le chemin suivi de (1) à (2) pour calculer la variation de  $U$ .

$dU$  est appelé différentielle totale de  $U$ . On dit aussi que  $dU$  est une différentielle exacte.

En revanche, pour deux transformations de l'état (1) vers l'état (2), les travaux et transferts thermiques ne sont pas nécessairement identiques.

Les notations  $W$  ou  $Q$  (ou  $\delta W$  et  $\delta Q$  pour une transformation infinitésimale) signifient qu'il est nécessaire de connaître le chemin suivi pour définir ces grandeurs.

$\delta Q$  et  $\delta W$  ne sont pas des différentielles totales ou exactes.

Reprenons l'exemple de l'Application 3 : nous pouvons obtenir du café sucré à 50 °C à partir d'un sucre à 20 °C posé sur la table et de café à 50 °C soit :

- en fournissant un travail au sucre pour l'amener à la vitesse de 170 m/s (doc. 16a) ;
- en fournissant de la chaleur au café pour l'amener à 50,75 °C (doc. 16b).

La variation d'énergie interne est identique, mais les échanges énergétiques sont de type différents.

En conclusion, le premier principe nous indique que le transfert d'énergie total ( $W + Q$ ) ne dépend pas de la façon dont s'est déroulée la transformation puisque  $\Delta U = W + Q$ . En revanche, pris séparément le travail  $W$  et le transfert thermique  $Q$  en dépendent.

## 4 Un exemple de travail : le travail des forces de pression

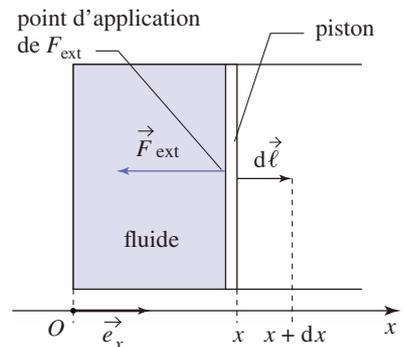
Dans la majorité des transformations que nous étudierons, le travail est dû aux variations de volume du système. On l'appelle *travail des forces de pression* même si ce terme présente quelques ambiguïtés.

Nous nous intéresserons à deux cas limites pour le calcul de ce travail : la transformation infiniment lente et la transformation brutale.

### 4.1. Cas particulier d'une transformation lente

Considérons un fluide contenu dans un cylindre de section  $S$ , fermé par un piston pouvant coulisser dans le cylindre (doc. 17).

Nous supposons que le déplacement du piston est suffisamment lent pour que l'état du fluide puisse être constamment assimilé à un état d'équilibre thermodynamique interne.



Doc. 17. Le fluide seul constitue le système étudié.

Rappelons que, dans un état d'équilibre thermodynamique interne, les paramètres d'état intensifs pression et température sont uniformes dans le système.

Une transformation infiniment lente est parfois appelée *transformation quasi statique*.

Dans le cas d'un fluide et des forces de pression, une transformation de ce type correspond à une succession d'états d'équilibre thermodynamique interne. Ce n'est pas vrai pour tous les systèmes thermodynamiques (cf. chapitre 5, § 4.4.).

Prenons pour système d'étude le fluide. Le piston et le cylindre font donc partie du milieu extérieur.

#### 4.1.1. Expression du travail élémentaire

Appelons  $P$  la pression du fluide, uniforme en tout point de celui-ci.

Le fluide exerce sur le piston une force de pression  $PS\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_x$  désignant le vecteur unitaire de l'axe ( $Ox$ ).

Selon la loi de l'action et de la réaction, le piston exerce sur le fluide une force opposée.

Le milieu extérieur (dont le piston fait partie) exerce sur le fluide la force  $\vec{F}_{\text{ext}} = -PS\vec{e}_x$ .

Lorsque le piston effectue un déplacement élémentaire  $d\vec{\ell} = dx\vec{e}_x$ , le travail  $\delta W$  de la force  $\vec{F}_{\text{ext}}$  correspond au travail échangé entre le fluide et le milieu extérieur :

$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{\ell} = -PSdx.$$

Or  $Sdx$  représente la variation algébrique  $dV$  du volume du fluide pendant le déplacement du piston.

**Lors d'une transformation élémentaire au cours de laquelle le système « fluide » reste dans un état proche d'un état d'équilibre thermodynamique interne, le travail élémentaire  $\delta W$  reçu par ce fluide est :**

$$\delta W = -PdV$$

où  $P$  représente la pression du fluide et  $dV$  sa variation de volume au cours de la transformation.

$\delta W$  est positif lors d'une compression du fluide ( $dV < 0$ ) et  $\delta W$  est négatif lors d'une détente du fluide ( $dV > 0$ ).

#### 4.1.2. Évolution entre deux états

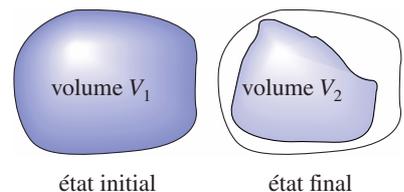
Lorsque le piston effectue un déplacement d'une position  $x_1$  (le volume du fluide vaut  $V_1 = Sx_1$ ) à une position  $x_2$  (le volume du fluide vaut  $V_2 = Sx_2$ ), le travail total  $W$  s'obtient par sommation de tous les travaux élémentaires entre les états initial et final.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV,$$

**$W$  travail reçu par le système « fluide » lors d'une évolution lente.**

##### Remarques

- Les relations démontrées sont aussi vraies si la modification de volume du système est due à un autre dispositif mécanique qu'un piston (doc. 18).
- Au § 3.3, nous avons signalé que  $W$  dépend du chemin suivi. L'intégrale donnant  $W$  ne peut être calculée que si nous connaissons la loi d'évolution de  $V$  en fonction



**Doc. 18.** Lors d'une transformation lente entraînant une variation de volume,  $W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV$ .

de  $P$ . Cette loi d'évolution dépend de la nature exacte de la transformation : deux transformations partant du volume  $V_1$  pour arriver au volume  $V_2$  ne conduisent en général pas à la même valeur du travail (cf. Application 4).

• L'expression du travail élémentaire  $\delta W$  se met sous la forme du produit d'un paramètre intensif  $P$  par la variation élémentaire  $dV$  d'un paramètre extensif : les deux variables  $P$  et  $V$  sont dites **conjuguées**.

D'une manière générale, au cours d'une évolution assimilée à une succession d'états d'équilibre thermodynamique interne, tout échange élémentaire d'énergie, travail ou chaleur, se met sous la forme du produit d'un paramètre intensif par la variation élémentaire du paramètre extensif conjugué. Citons, par exemple, le travail de la force  $F$  qui s'applique sur un fil élastique de longueur  $\ell$  s'allongeant d'une quantité  $d\ell$  (doc. 19) :  $\delta W = F d\ell$ . Le paramètre intensif  $F$  et le paramètre extensif  $\ell$  sont conjugués.

• Il ne faut pas confondre le travail  $W$  fourni au fluide lors de cette transformation et le travail fourni au piston. Si le piston glisse en frottant sur la paroi du cylindre, la force à exercer sur le piston est « supérieure » à la force de pression.

Le choix du système « fluide » fait que ceci n'a aucune importance puisque c'est un problème extérieur au système étudié (doc. 20).

• Une transformation infiniment lente n'existe pas mais l'équilibre thermodynamique interne s'établit en général assez rapidement au cours d'une détente ou d'une compression même en cas de transfert thermique.

En pratique, une transformation non brutale peut être considérée comme lente !

### 4.1.3. Représentation graphique

Il est possible de représenter graphiquement une transformation si nous passons par une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique interne. C'est donc le cas pour une évolution « lente ».

Un fluide à l'équilibre est en général défini par ses trois paramètres : le volume  $V$ , la pression  $P$  et la température  $T$ . L'équation d'état relie ces paramètres, si bien qu'une transformation peut être représentée par une courbe dont les points sont les couples (volume, pression) ou (température, volume) ou (pression, température) au cours de la transformation.

Le diagramme de Clapeyron où le volume est en abscisse et la pression en ordonnée permet de représenter la transformation par l'ensemble des couples de points  $(V, P)$  au cours de la transformation.

Si  $V$  varie de façon monotone, la transformation est définie par une équation du type  $P(V)$ .

Si  $V_1 < V_2$ , l'intégrale  $\int_{V_1}^{V_2} P dV$  correspond à l'aire sous la courbe  $P(V)$ .

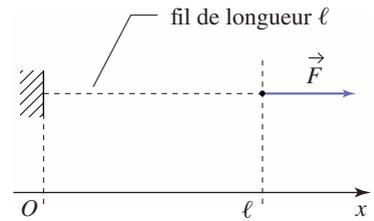
Nous pouvons donc identifier la valeur absolue du travail  $W$  à l'aire grise du document 21 ou l'aire bleue du document 22 :

- lorsque le volume croît (détente), le travail est négatif (doc. 21) ;
- dans le cas contraire (compression), le travail est positif (doc. 22).

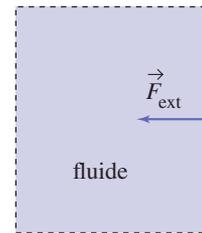
Prenons un cas particulier où  $V$  ne varie pas de façon monotone (doc. 23) :

Le passage de  $V_1$  à  $V_2$  est une compression donc  $W_{1 \rightarrow 2} = A_{12}$ .

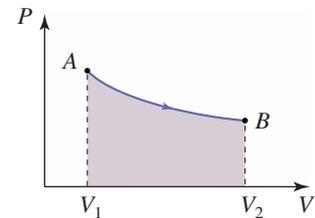
Le passage de  $V_2$  à  $V_3$  est une détente donc  $W_{2 \rightarrow 3} = -A_{23}$ .



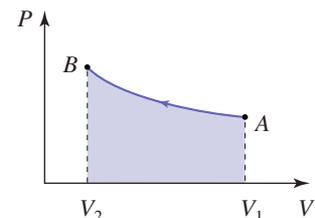
Doc. 19.



Doc. 20. Le fluide seul constitue le système étudié.



Doc. 21. Diagramme de Clapeyron dans le cas d'une détente. Le volume croît ( $V_2 > V_1$ ), le travail est négatif ( $W < 0$ ).



Doc. 22. Diagramme de Clapeyron dans le cas d'une compression le volume décroît ( $V_2 < V_1$ ) le travail est positif ( $W > 0$ ).

Le travail total  $W_{1 \rightarrow 3}$  est alors la différence entre l'aire hachurée en bleu et celle hachurée en gris :

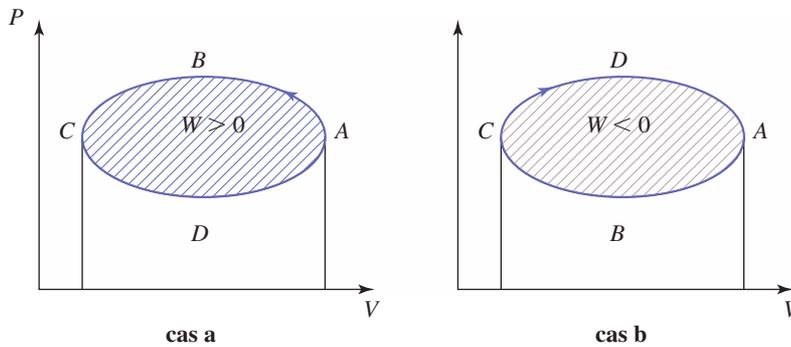
$$W_{1 \rightarrow 3} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} = A_{12} - A_{23}.$$

Dans une transformation cyclique, les paramètres d'état fluide reprennent leur valeur initiale après une suite de transformations. Ce type de transformation est représenté par une courbe fermée, orientée dans le sens où s'effectue la succession des transformations.

Calculons ce travail. Si nous reprenons les résultats de l'étude précédente, le travail correspondant au cycle du document 24 est l'aire du cycle.

**Lors d'une transformation cyclique lente d'un fluide, l'aire du cycle, dans le diagramme de Clapeyron, mesure la valeur absolue du travail  $W$  :**

- si le cycle est parcouru dans le sens direct, ce travail est positif (doc. 24a) ;
- dans le cas contraire, le travail est négatif (doc. 24b).



**Doc. 24.** Diagramme de Clapeyron dans le cas d'une transformation cyclique. Sur A, B, C, compression, travail positif hachuré en bleu ; puis sur C, D, A, détente, travail négatif hachuré en gris.

**cas a :** cycle parcouru dans le sens direct  $W > 0$ .

**cas b :** cycle parcouru dans le sens indirect  $W < 0$ .

## 4.2. Cas d'une transformation brutale

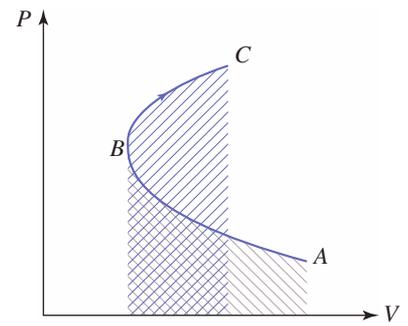
Lorsque le fluide subit une transformation « brutale », le calcul du travail des forces de pression demande une attention toute particulière comme nous allons le voir sur deux exemples. En particulier, il est important de préciser le système choisi.

Ici nous prendrons toujours le fluide comme système d'étude.

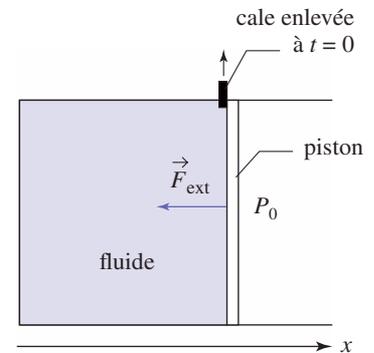
### 4.2.1. Premier exemple

Considérons un fluide (gaz) contenu dans un cylindre de section  $S$ , fermé par un piston de masse  $m$ , pouvant coulisser avec frottements dans le cylindre (doc. 25). L'ensemble est horizontal si bien que le poids du piston n'intervient pas. Cette expérience peut être réalisée facilement avec une pompe à vélo haute pression (doc. 26).

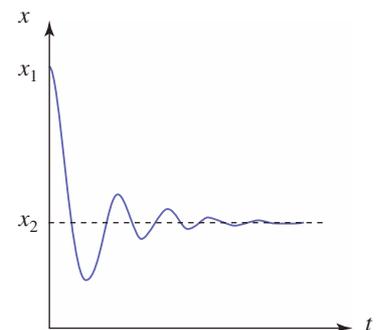
Le cylindre est placé dans l'air ambiant où règne la pression atmosphérique  $P_0$ . Initialement, le piston est bloqué à la position  $x_1$ . Le fluide est en équilibre thermodynamique interne à la pression  $P_1$  différente de  $P_0$ .



**Doc. 23.** Diagramme de Clapeyron dans le cas d'une compression suivie d'une détente. Le volume commence par diminuer de A à B soit  $W_{A \rightarrow B} > 0$  hachuré en bleu, puis augmente de B à C soit  $W_{B \rightarrow C} < 0$  hachuré en gris. Le travail total correspond à l'aire hachurée en bleu moins l'aire hachurée en gris.



**Doc. 25a.** Le fluide seul constitue le système étudié.



**Doc. 25b.** Évolution de la position du piston en fonction du temps.

Débloquons le piston à l'instant  $t = 0$  :

- au début, son mouvement est d'autant plus rapide que les pressions  $P_1$  et  $P_0$  sont différentes ;
  - ensuite, il peut présenter un mouvement d'oscillations amorties ;
  - au bout d'un temps plus ou moins important, il reste fixe : nous obtenons un état d'équilibre où l'ensemble n'évolue plus.
- Le piston est en équilibre à la position  $x_2$ .

Pourquoi les oscillations du piston sont-elles amorties ?

Il existe, d'une part, des forces de frottement s'exerçant directement sur le piston, et d'autre part, des frottements internes au gaz liés aux mouvements (au niveau mésoscopique) du gaz.

Même s'il n'y a aucun frottement au niveau du piston, les frottements internes dus au gaz finiront toujours par amortir les évolutions du piston, jusqu'à l'uniformisation des grandeurs intensives, pression  $P$  et température  $T$  du fluide.

**Le système étudié est le fluide, et tout le reste (piston, cylindre, air ambiant) constitue le milieu extérieur.**

Le piston (donc le milieu extérieur) exerce sur le fluide une force  $\vec{F}_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} \vec{e}_x$ .

Écrivons le principe fondamental de la dynamique appliqué au piston projeté sur l'axe  $(Ox)$  :

Le piston est soumis à la force de pression atmosphérique, aux forces de frottement sur le piston  $F_{\text{frot}} \vec{e}_x$  et à l'action du fluide égale à  $-\vec{F}_{\text{ext}}$ .

Faisons l'hypothèse que le mouvement du piston ne modifie pas la pression de l'air à sa droite. Nous pouvons dire que l'atmosphère est un « réservoir de pression ». La force de pression de l'atmosphère sur le piston est donc  $-P_0 S \vec{e}_x$ .

D'après le principe de la dynamique :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = m \frac{dv}{dt} = -P_0 S - F_{\text{ext}} + F_{\text{frot}}.$$

#### Remarques

- Même en l'absence de frottement du piston,  $F_{\text{ext}}$  est différente de la force de pression exercée par l'air extérieur sur le piston car le piston a une masse non nulle.
- Le fluide n'est pas nécessairement dans une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique interne au cours de cette transformation et sa pression n'est pas nécessairement définie. Nous ne pouvons plus écrire ici  $\vec{F}_{\text{ext}} = -PS\vec{e}_x$ .

En multipliant les deux membres de l'équation différentielle par  $dx = vdt$ , nous obtenons (théorème de la puissance cinétique) :

$$m \frac{dv}{dt} v dt = \frac{d\left(\frac{1}{2}mv^2\right)}{dt} dt = -P_0 S dx - F_{\text{ext}} dx + F_{\text{frot}} dx.$$

- $\delta W_0 = -P_0 S dx = -P_0 dV$  est le travail infinitésimal des forces de pression extérieure.
- $\delta W = F_{\text{ext}} dx$  est le travail élémentaire reçu par le fluide.

Intégrons cette équation différentielle entre les états initial et final (théorème de l'énergie cinétique) :

- $\int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} d\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = \frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2$  est nulle car le piston est immobile dans les états initial et final.



Doc. 26. Pompe haute pression.

- En supposant que  $P_0$  est constante :

$W_0 = \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} -P_0 S dx = -P_0 S(x_2 - x_1) = -P_0 S(V_2 - V_1)$  est le travail des forces de pression extérieure.

- $\int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} F_{\text{ext}} dx = W$  est le travail des forces de pression sur le fluide.

- $\int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} F_{\text{frot}} dx = W_{\text{frot}}$  est le travail des forces de frottement sur le piston.

Nous obtenons finalement  $W = W_0 + W_{\text{frot}}$ .

Si les forces de frottement sont négligeables, nous pouvons écrire le travail  $W$  sous la forme :

$$W = W_0 = \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} -P_0 dV = -P_0(V_2 - V_1).$$

### Remarques

- Le travail  $W$  n'est pas calculable simplement car soit :

– le fluide n'est pas en équilibre thermodynamique interne au cours de la transformation ;

– la pression du fluide dépend de la masse  $m$  et de l'accélération  $a$  du piston :  $ma = (P_0 - P)S$ .

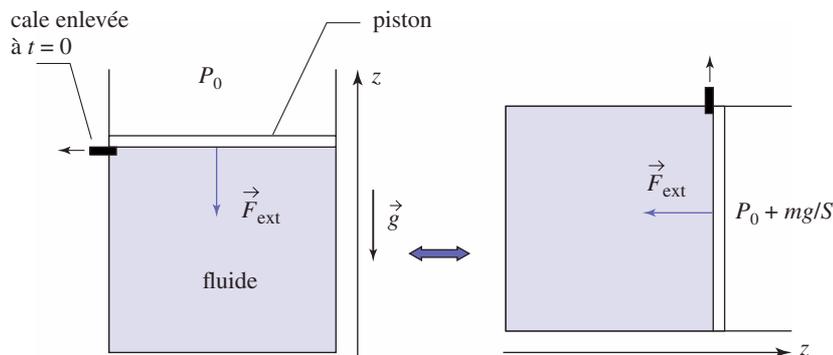
- Il n'y a pas égalité des travaux élémentaires  $\delta W$  et  $\delta W_0$  au cours d'un déplacement élémentaire du piston. Cette égalité n'est réalisée que sous deux conditions :

– frottements du piston négligeables ;

– énergie cinétique du piston négligeable donc, comme la transformation est brutale, la masse du piston est négligeable.

### 4.2.2. Second exemple

Reprenons l'exemple précédent, avec les mêmes notations, en supposant le cylindre vertical (doc. 27).



**Doc. 27.** Si on tient compte du poids du piston, tout se passe comme si le « système gaz » était délimité par un piston fictif, de masse nulle, soumis à la pression extérieure  $P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{mg}{S}$ .

Il faut ajouter le poids du piston dans le bilan des forces et son travail lors de l'application du théorème de l'énergie cinétique, soit :

$$\bullet m \frac{d^2z}{dt^2} = m \frac{dv}{dt} = -P_0 S - F_{\text{ext}} + F_{\text{frot}} - mg \text{ en projection sur l'axe } (Oz) \text{ vertical.}$$

$$\bullet \frac{d\left(\frac{1}{2}mv^2\right)}{dt} dt = m \frac{dv}{dt} v dt = -P_0 S dz - F_{\text{ext}} dz + F_{\text{frot}} dz - mg dz.$$

Nous pouvons faire apparaître une grandeur homogène à une pression

$$P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{mg}{S}.$$

$P_{\text{ext}}$  n'est pas la force de pression exercée par le piston sur le fluide (voir la remarque faite au paragraphe précédent) mais une pression équivalente : la pression  $P'_0$  de l'atmosphère en l'absence de pesanteur (cas du premier exemple) conduisant à la même force  $F_{\text{ext}}$ .

Son travail infinitésimal  $\delta W_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} dz$ . Nous obtenons alors un résultat identique à celui du premier exemple à condition de remplacer  $P_0$  par  $P_{\text{ext}}$  et  $W_0$  par  $W_{\text{ext}}$ .

Si les forces de frottement sont négligeables, nous pouvons écrire le travail  $W$  sous la forme :

$$W = W_{\text{ext}} = \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1),$$

car  $P_{\text{ext}}$  reste constant au cours de la transformation.

Pour ce second exemple, si les forces de frottement s'exerçant directement sur le piston sont négligeables, tout se passe comme si le « système gaz » était délimité par un piston fictif, de masse nulle, soumis à la pression extérieure :

$$P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{mg}{S}.$$

### 4.3. Généralisation

Lors d'une transformation pendant laquelle l'équilibre thermodynamique interne n'est pas réalisé, définir une pression  $P_{\text{ext}}$  qu'exerce le milieu extérieur sur le fluide au niveau de la frontière  $S$  qui les sépare est une hypothèse souvent raisonnable. Cette « pression extérieure »  $P_{\text{ext}}$  permet alors le calcul du travail  $W$  échangé entre le fluide et le milieu extérieur. Le travail des forces de pression est alors dans le cadre des hypothèses d'absence de frottement sur le piston et d'immobilité du piston dans les états initial et final :

$$W = W_{\text{ext}} = \int_{\text{état}(1)}^{\text{état}(2)} -P_{\text{ext}} dV.$$

Si  $P_{\text{ext}}$  est constante au cours de la transformation,  $W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$ .

#### Remarques

• Cette expression doit être employée avec beaucoup de précautions. Souvent un choix judicieux du système permet d'éviter d'y avoir recours.

Il est peu probable qu'elle donne exactement le travail reçu par le fluide lors d'une expérience réelle mais elle permet d'en donner une valeur approchée.

• La relation  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  n'est pas en général vérifiée. Les deux conditions, frottements du piston et masse du piston négligeables, sont nécessaires.

• Quand nous appliquerons cette formule pour calculer le travail des forces de pression, nous sous-entendrons par la suite les hypothèses nécessaires à sa validité.

# Application 4

## Calcul du travail des forces de pression pour diverses transformations

1) Calculer le travail  $W$  des forces de pression :

a) dans le cas d'une transformation isochore (transformation à volume constant) ;

b) dans le cas d'une transformation lente isobare (transformation à pression constante  $P$ ) d'un fluide dont le volume varie de  $V_1$  à  $V_2$ .

2) Le fluide est un gaz parfait. Calculer le travail  $W$  :

a) dans le cas d'une transformation lente isotherme (transformation à température constante  $T$ ) du gaz dont le volume varie de  $V_1$  à  $V_2$  ;

b) dans le cas d'une transformation polytropique (transformation définie par  $PV^k = \text{cte}$ , où  $k$  désigne une constante positive donnée différente de l'unité) du gaz dont le volume varie de  $V_1$  à  $V_2$ .

Données :  $T = 300 \text{ K}$ ,  $V_2 = \frac{V_1}{2}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$ ,

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $k = 1,4$ .

1) On obtient immédiatement :

a) pour la transformation isochore :  $W = 0$  ;

b) pour la transformation isobare :

$$W = -P(V_2 - V_1).$$

2) a) En utilisant l'équation d'état  $PV = nRT$ , nous obtenons :

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

$$\text{soit : } W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1},$$

puisque  $P_2 V_2 = P_1 V_1 = nRT$ ,  $W = 1\,729 \text{ J}$ .

b) Nous avons dans ce cas :

$$PV^k = \text{cte} = P_1 V_1^k = P_2 V_2^k,$$

$$\text{d'où : } W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -P_1 V_1^k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^k}$$

$$= -P_1 V_1^k \frac{V_2^{-k+1} - V_1^{-k+1}}{-k+1},$$

$$\text{soit : } W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k-1},$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$W = \frac{nR}{k-1} (T_2 - T_1),$$

puisque  $P_1 V_1 = nRT_1$  et  $P_2 V_2 = nRT_2$ .

$$\text{De } P_1 V_1^k = P_2 V_2^k \text{ et de } \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2},$$

$$\text{nous tirons : } T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} = 396 \text{ K},$$

$$\text{d'où : } W = 1,99 \text{ kJ}.$$

## 5 Bilans énergétiques dans quelques cas usuels

Nous considérons des systèmes macroscopiquement au repos. Le bilan énergétique (« le premier principe ») s'écrit dans ce cas (cf. § 3.2.2)

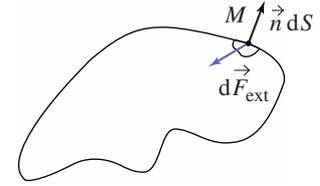
$$\Delta U = W + Q.$$

Nous supposons, de plus, qu'il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression au cours de l'échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

### 5.1. Transformation isochore

Dans ce type de transformation, le volume du système ne varie pas ou plus précisément la surface  $\Sigma$  entourant le système est fixe.

Considérons un élément de la surface  $\Sigma$  au voisinage d'un point  $M$ . La puissance de la force extérieure  $d\vec{F}_{\text{ext}}$  appliquée sur cet élément est nulle car sa vitesse est nulle (paroi fixe). Nous en déduisons que son travail est nul (*doc.* 28).



**Doc. 28.** La puissance des forces de pression est nulle si la surface est fixe :  $\delta P = d\vec{F}_{\text{ext}} \cdot \vec{v}(M) = 0$ .

**Lors d'une transformation isochore, le travail des forces de pression est nul et la variation d'énergie interne est égale au transfert thermique :**

$$\Delta U = Q_V.$$

**L'indice V rappelle que la transformation se déroule à volume constant.**

Très souvent, un système en équilibre thermodynamique interne possède une énergie interne  $U$  qui ne dépend que de sa température  $T$  et de son volume  $V$  ; c'est le cas, par exemple, d'un corps pur, fluide ou solide.

Nous avons défini, au chapitre 2, la capacité thermique à volume constant

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \text{ Elle est en général fonction de } T \text{ et de } V.$$

**Dans une transformation où le volume  $V$  du corps ne varie pas (évolution isochore) et où la température passe de  $T_1$  à  $T_2$ , le transfert thermique  $Q_V$  échangé entre le milieu extérieur et le système s'écrit :**

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T, V) dT.$$

Remarques

•  $C_V$  est, a priori, fonction de  $T$  et  $V$ . Dans le cas d'un gaz parfait ou d'une phase condensée idéale,  $C_V$  ne dépend que de  $T$ . L'expression de  $Q_V$  se simplifie alors en  $Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$ .

Si, de plus,  $C_V$  dépend peu de la température :  $Q_V = \Delta U \approx C_V(T_2 - T_1)$ .

• Lors d'une variation infinitésimale de volume  $dV$  et de température  $dT$ , l'énergie interne varie de  $dU$  dont l'expression est  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

différentielle de  $U$ . Les grandeurs  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  et  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  n'ont de signification que parce que  $U$  est une fonction d'état. Écrire une forme semblable avec  $Q_V$  est une erreur extrêmement grave.

différentielle de  $U$ . Les grandeurs  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  et  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  n'ont de signification que parce que  $U$  est une fonction d'état. Écrire une forme semblable avec  $Q_V$  est une erreur extrêmement grave.

**5.2. Transformation monobare. Enthalpie H**

Un système subit une transformation monobare lorsque la pression  $P_{\text{ext}}$  du milieu extérieur reste uniforme et constante au cours de la transformation.

Durant cette transformation, la pression du système peut ne pas être définie, et il ne faut pas confondre la transformation **monobare** (pression extérieure uniforme et constante) et la transformation **isobare** (pression du fluide définie et constante).

Nous supposons, en outre, que le système passe d'un état d'équilibre interne (1), où sa pression  $P_1$  est égale à  $P_{\text{ext}}$ , à un état d'équilibre thermodynamique interne (2), où sa pression  $P_2$  est de nouveau égale à  $P_{\text{ext}}$ .

Notons  $Q_p$  le transfert thermique correspondant à cette transformation.

Le travail  $W$  vaut  $W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -P_2V_2 + P_1V_1$  d'après le § 4.3.

L'application du premier principe conduit à :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (-P_2V_2 + P_1V_1) + Q_p \text{ soit } Q_p = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1).$$

Cette transformation particulière nous amène à définir une nouvelle fonction d'état pour le système : *la fonction enthalpie H*.

**Fonction enthalpie :  $H = U + PV$ .**

Nous pouvons remarquer que, comme  $U$ ,  $H$  est une grandeur extensive qui se mesure en joules.

Dans une transformation monobare, nous pouvons écrire  $\Delta H = H_2 - H_1 = Q_P$ , (nous avons indiqué la chaleur  $Q$  avec la lettre  $P$  pour bien préciser que le transfert thermique se produit à  $P_{\text{ext}}$  constante, avec  $P_{\text{ext}} = P_1 = P_2$ ).

En général, on exprime  $H$  en fonction des paramètres  $T$  et  $P$  :  $H = H(T, P)$ .

Pour obtenir l'expression de la fonction  $H = H(T, P)$  à partir de la relation  $H = U(T, V) + PV$ , il suffit d'utiliser l'équation d'état du système sous la forme  $V = f(T, P)$ .

Par analogie à la définition  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ , nous définissons une capacité thermique à pression constante  $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ . Elle peut être interprétée comme le

rapport de la variation  $dH$  de l'enthalpie par la variation  $dT$  de la température lors d'une transformation infinitésimale à **pression constante**.

**La capacité thermique à pression constante est définie par  $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ .**

**Elle s'exprime en joule par kelvin (symbole :  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ).**

**Pour une phase condensée, la capacité thermique à pression constante est en général peu différente de celle à volume constant :**

**$C_P \approx C_V$  et est notée  $C$ .**

**Pour un gaz parfait ou une phase condensée idéale,  $H$  n'est fonction que de la température. Une variation infinitésimale de température  $dT$  conduit alors à une variation infinitésimale d'enthalpie  $dH$  telle que :  $dH = C_P dT$ .**

**Attention, ce n'est pas vrai dans le cas général où  $H$  est fonction de  $T$  et  $P$ .**

Comme précédemment nous utilisons également :

- la capacité thermique molaire à pression constante :  $C_{P, m} = \frac{C_P}{n}$  où  $n$  est la quantité de matière (exprimée en nombre de moles du corps). Elle s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

- la capacité thermique massique à pression constante :  $c_P = \frac{C_P}{m}$  où  $m$  est la masse du corps. Elle s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**Dans une transformation monobare où  $P$  est la pression initiale et finale et où la température passe de  $T_1$  à  $T_2$ , le transfert thermique  $Q_P$  échangé entre le milieu extérieur et le système s'écrit :**

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T, P) dT.$$

Remarques

•  $C_p$  est, a priori, fonction de  $T$  et  $P$ . Dans le cas d'un gaz parfait ou d'une phase condensée,  $C_p$  ne dépend que de  $T$ . L'expression de  $Q_p$  se simplifie alors :

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT.$$

Si, de plus,  $C_p$  dépend peu de la température :

$$Q_p = \Delta H \approx C_p(T_2 - T_1).$$

• Lors d'une variation infinitésimale de pression  $dP$  et de température  $dT$ ,

l'enthalpie varie de  $dH$  dont l'expression est  $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

différentielle totale de  $H$ .

• L'enthalpie  $H$  est très utilisée car de nombreuses transformations se produisent au contact de l'atmosphère dans des états initial et final d'équilibre avec la pression atmosphérique et elles sont donc monobares.

• Le préfixe **iso** sous-entend que la grandeur considérée ne varie pas au cours de la transformation. Lorsqu'il s'agit d'un paramètre intensif, comme la pression ou la température, ce paramètre doit être uniforme dans tout le système. En général, la transformation est alors une succession d'états d'équilibre thermodynamique interne. Nous supposons que c'est le cas quand nous emploierons ce préfixe pour les transformations isotherme et isobare.

En revanche, le préfixe **mono** n'impose aucune condition sur les états intermédiaires. Par exemple :

– transformation **isotherme** : à chaque instant, le fluide est à l'équilibre thermodynamique interne et la température est constante ;

– transformation **monotherme** : la température initiale et la température finale sont identiques. Le système est à l'équilibre thermodynamique interne dans les états initial et final, mais pas nécessairement au cours de la transformation.

# Application J

## Relation entre capacités thermiques molaires à pression et à volume constant

1) Quelle relation relie  $C_{p,m}$ ,  $C_{v,m}$  et la constante  $R$  dans le cas des gaz parfaits ? Cette relation est appelée relation de Mayer.

2) Exprimer  $C_{p,m}$  et  $C_{v,m}$  en fonction de  $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$  et de  $R$  dans le cas d'un gaz parfait.

3) On peut montrer que dans le cas général :

$$C_{p,m} - C_{v,m} = TV_m \frac{\alpha^2}{\chi_T}$$

où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation isobare et  $\chi_T$  le coefficient de compressibilité isotherme.

• Dans le cas de l'eau, on donne  $\alpha \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  et  $\chi_T \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  à 25 °C,  $c_p = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\rho \approx 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (masse volumique) et  $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (masse molaire).

• Dans le cas du cuivre, on donne  $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $\chi_T \approx 7 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$  à 25 °C,  $c_p = 0,39 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\rho \approx 9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (masse volumique) et  $M = 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (masse molaire).

Calculer l'erreur relative commise en confondant  $C_{v,m}$  et  $C_{p,m}$  pour ces deux corps. Conclure.

1) La relation entre  $U$  et  $H$  est  $H = U + PV$ .

Dans le cas d'un gaz parfait,  $U$  n'est fonction que de  $T$  (cf. chapitre 2). D'où  $H = U(T) + nRT$ .  $H$  n'est donc fonction que de  $T$ .

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + nR = C_v + nR. \end{aligned}$$

En se ramenant à une mole de gaz,  $C_{p,m} - C_{v,m} = R$  (relation de Mayer).

2) Introduisons  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ .

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R \text{ donne :}$$

$$C_{P,m} \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = R \quad \text{ou} \quad C_{V,m}(\gamma - 1) = R$$

soit :

$$C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

3) En utilisant la formule donnée :

$$C_{P,m} - C_{V,m} = TV_m \frac{\alpha^2}{\chi_T} = T \frac{M \alpha^2}{\rho \chi_T}$$

avec  $T = 298 \text{ K} \approx 300 \text{ K}$ .

• Pour l'eau :

$$C_{P,m} - C_{V,m} = 300 \cdot \frac{18 \cdot 10^{-3} (5 \cdot 10^{-4})^2}{10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-10}} \\ \approx 2,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De plus  $C_{P,m} = M c_P = 75 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , soit :

$$\varepsilon = \frac{C_{P,m} - C_{V,m}}{C_{P,m}} \approx \frac{2,7}{75} \approx 3,6 \text{ \%}.$$

• Pour le cuivre :

$$C_{P,m} - C_{V,m} = 0,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De plus  $C_{P,m} = M c_P = 25 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , soit :

$$\varepsilon = \frac{C_{P,m} - C_{V,m}}{C_{P,m}} \approx \frac{0,27}{25} \approx 1,1 \text{ \%}.$$

L'erreur relative est de quelques pour cent. Nous pourrions confondre en général les capacités thermiques à volume et à pression constante des phases condensées ainsi que leurs variations d'enthalpie et d'énergie interne :

$$dH \approx dU \approx CdT.$$

### 5.3. Transformation adiabatique

Une transformation est adiabatique s'il n'y a pas transfert thermique entre le système et le milieu extérieur ; on dit aussi que le système est thermiquement isolé.

L'application du premier principe conduit à :

$$\Delta U = W.$$

Souvent, les temps caractéristiques des échanges thermiques avec l'extérieur sont grands devant le temps d'établissement de l'équilibre thermodynamique interne. Ainsi, un système séparé du milieu extérieur par des corps qui ralentissent fortement les échanges de chaleur (des « isolants thermiques » : laine de verre, polystyrène expansé, ...) peut être considéré comme thermiquement isolé pendant une transformation.

La durée de la manipulation doit être petite par rapport au temps caractéristique lié aux échanges thermiques.

**Les parois d'un récipient sont dites *athermanes* si elles interdisent tout échange de chaleur entre l'intérieur et l'extérieur du récipient. Au contraire, si elles permettent facilement ces échanges, elles sont alors qualifiées de parois *diathermanes*.**

**Lorsqu'une transformation est rapide, les transferts thermiques n'ont pas le temps de se produire et nous pouvons considérer cette transformation comme adiabatique même si le système est contenu dans un récipient aux parois diathermanes.**

# Application 6

## Transformation adiabatique d'un gaz parfait

Un gaz parfait passe d'un état  $(P_1, V_1, T_1)$  à un état  $(P_2, V_2, T_2)$  suivant une transformation adiabatique. On suppose que dans le domaine de température  $(T_1, T_2)$  les capacités thermiques sont constantes et

on pose  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  ce qui conduit à  $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ .

1) Montrer que, s'il existe une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique interne au cours de la transformation, la pression  $P$  et le volume  $V$  du gaz sont reliés par  $P \cdot V^\gamma = \text{constante}$  pendant toute la transformation.

2) Le gaz est comprimé et passe de la pression  $P_1$  à la pression  $P_2 = 2P_1$ .

Calculer le travail  $W$  échangé par le gaz et le milieu extérieur en fonction de  $P_1 V_1$  et  $\gamma$  dans le cadre de l'hypothèse de la question 1).

3) On se place dans le cas limite inverse où la pression exercée par le piston au cours de la compression est constante égale à  $P_2$ .

Calculer le travail  $W'$  échangé par le gaz et le milieu extérieur en fonction de  $P_1 V_1$  et  $\gamma$ .

Données :  $P_1 = 1 \text{ bar}$ ,  $V_1 = 1 \text{ dm}^3$  et  $\gamma = 1,4$ .

1) Appliquons le premier principe à une transformation élémentaire :  $dU = \delta W = -PdV$  car la transformation est une succession continue d'états d'équilibre interne.

Pour un gaz parfait  $dU = C_V dT$  et  $P \cdot V = nRT$ . Soit :

$$dU = \frac{C_V}{nR} d(PV) = \frac{C_V}{nR} (PdV + VdP).$$

En égalant les deux formes de  $dU$  :

$$\left(\frac{1}{\gamma-1} + 1\right) PdV + \frac{1}{\gamma-1} VdP = 0,$$

$$\text{soit : } \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0.$$

Ceci s'intègre en :  $\ln(P) + \gamma \ln(V) = \text{cte.}$  ou :

$$PV^\gamma = \text{cte} = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma.$$

Nous pouvons constater que cette transformation adiabatique correspond à une transformation polytropique (cf. Application 4) particulière pour laquelle  $k = \gamma$ .

2) Il y a deux façons de calculer le travail :

- en intégrant  $\delta W = -PdV$  le long de la transformation ;

- en utilisant le fait que la transformation est adiabatique et donc que  $\Delta U = W$ .

La deuxième méthode est plus simple :

$$\begin{aligned} \Delta U &= C_V(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} \cdot V_2 = V_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{-\frac{1}{\gamma}}. \end{aligned}$$

$$\text{Avec } P_2 = 2P_1, \quad W = \Delta U = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left(2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right).$$

Numériquement :  $W \approx 54,5 \text{ J}$ .

3) Pour une transformation brutale :

$$W' = -P_2(V_2' - V_1)$$

où  $V_2'$  est le nouveau volume final.

$$W' = \Delta U = C_V(T_2' - T_1) = \frac{P_2 V_2' - P_1 V_1}{\gamma-1}.$$

En éliminant  $V_2'$ ,  $W' = \frac{-W' + (P_2 - P_1)V_1}{\gamma-1}$  soit :

$$W' = \frac{(P_2 - P_1)V_1}{\gamma}.$$

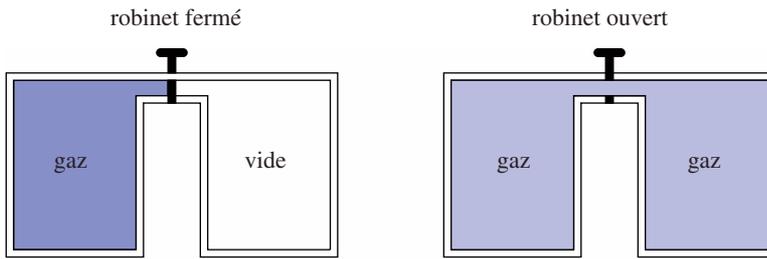
Numériquement :  $W' \approx 71,4 \text{ J}$ .

## 6 Application du premier principe aux détente de gaz

### 6.1. La détente de Joule-Gay-Lussac

Deux récipients à parois rigides et parfaitement calorifugées peuvent être mis en communication par l'ouverture d'une vanne.

Initialement, un gaz se trouve en équilibre à la pression  $P_1$  et la température  $T$  dans l'un des récipients, l'autre est vide (doc. 29).



◀ **Doc. 29.** Détente de Joule-Gay-Lussac : lorsque le robinet est ouvert, le gaz subit une détente adiabatique dans le vide.

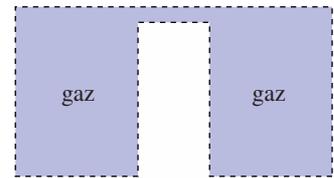
On ouvre le robinet : le gaz se détend et occupe les deux récipients ; après un certain temps, le gaz se retrouve en équilibre, à la pression  $P_2$  inférieure à  $P_1$  et à la température  $T_2$ .

La détente de Joule-Gay-Lussac est une « détente adiabatique dans le vide » dans la mesure où initialement un des deux récipients est vide et où il n'y a aucun échange thermique avec l'extérieur.

La transformation est brutale et le gaz n'est pas en équilibre thermodynamique interne pendant la détente.

Considérons le système formé par le gaz à l'intérieur de la surface fermée coïncidant avec les parois intérieures du récipient (doc. 30).

À travers cette surface, il n'y a ni transfert thermique (parois des récipients adiabatiques), ni transfert de travail (parois des récipients rigides). Ceci se traduit par  $W = 0$  et  $Q = 0$  et en appliquant le premier principe  $\Delta U = 0$ .



**Doc. 30.** Le système étudié est uniquement le gaz.

**L'énergie interne d'un gaz reste constante au cours de la détente de Joule-Gay-Lussac (détente adiabatique dans le vide)  $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$ .**

Expérimentalement, on constate une légère diminution de la température pour la plupart des gaz. Cette diminution est d'autant plus faible que la pression initiale  $P_1$  est faible.

Les propriétés d'un gaz réel se rapprochent de celles du gaz parfait quand sa pression diminue.

En extrapolant le résultat expérimental, nous pouvons dire qu'un gaz parfait ne subit pas de variation de température dans une détente de Joule-Gay-Lussac c'est-à-dire lors d'une variation de volume à énergie interne constante.

## Application 7

### Détente de Joule-Gay-Lussac d'un gaz de Van der Waals

Un gaz vérifiant l'équation de Van der Waals possède une énergie interne :

$$U = nC_{V,m}T - \frac{n^2a}{V} + U_0.$$

$n$  représente la quantité de matière,  $a$  est une constante caractéristique du gaz,  $C_{V,m}$  est supposée

indépendante de  $T$  dans le domaine de température considéré et  $U_0$  est une constante additive.

Initialement, une mole de ce gaz se trouve dans les conditions suivantes :  $P_1 = 10^5$  Pa (pression atmosphérique) et  $T_1 = 293$  K.

Au cours d'une détente de Joule-Gay-Lussac, le volume de gaz double.

Calculer la variation de température  $\Delta T$  correspondante.

Données :  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ ,  $a = 0,14 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$  et  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Une détente de Joule-Gay-Lussac est une transformation à énergie interne constante :

$$\Delta U = 0 \text{ conduit à } C_{V,m}\Delta T - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = 0.$$

Soit : 
$$\Delta T = -\frac{a}{2C_{V,m}V_1}.$$

Avec l'approximation  $V_1 \approx \frac{RT}{P_1}$ ,

$$\Delta T \approx -\frac{aP_1}{2RC_{V,m}T_1} = -\frac{aP_1}{5R^2T_1} = -0,14 \text{ K}.$$

Cette variation est faible, mais parfaitement mesurable.

## 6.2. La détente de Joule-Thomson

Elle est encore appelée détente de Joule-Kelvin car Thomson fut élevé pair sous le nom de lord Kelvin en 1892.

Le gaz contenu dans un réservoir où la pression vaut  $P_1$  s'écoule dans une canalisation horizontale dont les parois sont parfaitement calorifugées. Dans cette canalisation, le gaz traverse une paroi poreuse (bourre de coton) ou un étranglement (robinet à pointeau) qui l'oblige à se déplacer **très lentement** et qui provoque par effet de viscosité un abaissement de sa pression à la valeur  $P_2$  inférieure à  $P_1$ .

Un régime stationnaire (indépendant du temps) s'établit, et les pressions  $P_1$  et  $P_2$  sont uniformes et constantes respectivement en amont et en aval de la paroi poreuse loin de celle-ci (doc. 31).

Prenons pour système ( $S$ ) la masse  $m$  de gaz qui se trouve à l'instant  $t_1$  dans la tranche  $ABCD$ , de volume  $V_1$  à la pression  $P_1$  et à la température  $T_1$  dans la partie amont du tube. Son énergie interne est  $U_1$ .

À l'instant  $t_2$ , ce gaz est passé dans la tranche  $A'B'C'D'$  de volume  $V_2$  à la pression  $P_2$  et à la température  $T_2$ , dans la partie aval du tube. Son énergie interne est alors  $U_2$  (doc. 31).

Cette masse  $m$  de gaz est à l'équilibre thermodynamique interne aux instants  $t_1$  et  $t_2$ . Son énergie interne  $U_1$  à l'instant  $t_1$  et une énergie interne  $U_2$  à l'instant  $t_2$  sont définies à partir des paramètres d'état température et volume ( $T_1, V_1$ ) à l'instant  $t_1$ , ( $T_2, V_2$ ) à l'instant  $t_2$  ou température et pression ( $T_1, P_1$ ) et ( $T_2, P_2$ ) à ces mêmes instants.

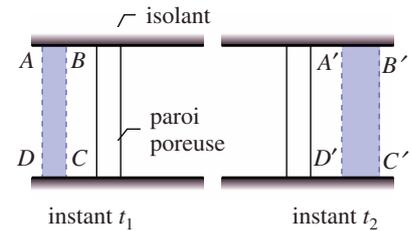
Il est impossible de calculer directement la variation d'énergie interne  $\Delta U = U_2 - U_1$  car les échanges énergétiques avec la paroi poreuse ne peuvent pas être évalués directement.

Nous allons considérer le système ( $S'$ ) constitué de la paroi poreuse (ou le robinet) et du gaz qui occupe à l'instant  $t_1$  la tranche  $AA'DD'$  (doc. 32). Il occupe la tranche  $BB'CC'$  à un instant  $t_3$ .

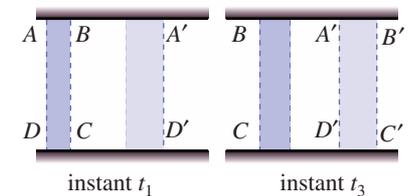
La tranche de gaz comprise entre les sections  $BC$  et  $A'D'$  n'est pas en équilibre thermodynamique interne à cause de la paroi poreuse (ou du robinet) : par exemple il est impossible de définir sa pression. Ceci n'exclut pas de définir son énergie interne : **l'énergie interne existe même hors équilibre**.

Utilisons le fait que le régime est permanent. Par conséquent, l'énergie interne d'une tranche ou de la paroi est indépendante du temps.

La variation d'énergie interne de ( $S$ ) est la différence entre l'énergie interne de la tranche  $A'B'C'D'$  et  $ABCD$ .



**Doc. 31.** Détente de Joule-Thomson : entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  la tranche de fluide étudiée (système  $S$ ) passe de  $ABCD$  à  $A'B'C'D'$ .



**Doc. 32.** Entre les instants  $t_1$  et  $t_3$  le système ( $S'$ ) est limité successivement par  $AA'DD'$  et  $BB'CC'$ , la partie  $BCA'D'$  étant commune.

Nous remarquons que l'ensemble {tranche  $BCA'D'$ , paroi} est commun à l'état initial et final de ( $S'$ ). La variation d'énergie interne de ( $S'$ ) apparaît donc aussi comme la différence entre l'énergie interne de la tranche  $A'B'C'D'$  et  $ABCD$  car l'énergie interne est l'extensive.

En conclusion,  $\Delta U_S = \Delta U_{S'}$ .

Appliquons le premier principe au système ( $S'$ ) entre les instants  $t_1$  et  $t_3$  en utilisant les points suivants :

- l'écoulement est très lent et nous négligerons l'énergie cinétique (macroscopique) du gaz ;
- la conduite est horizontale et le travail du poids est nul ;
- les parois du tube sont parfaitement calorifugées et la détente est adiabatique :  $Q = 0$ .

Soit  $\Delta U_{S'} = W$  où  $W$  est le travail des forces de pression sur le système ( $S'$ ).

Calculons ce travail :

- en amont, le volume du système a diminué de  $V_1$  à la pression constante  $P_1$ . Le travail correspondant est égal à  $-P_1(-V_1) = P_1V_1$  ;
- en aval, le volume du système a augmenté de  $V_2$  à la pression constante  $P_2$ . Le travail correspondant est égal à  $-P_2V_2$ .

D'où  $W = P_1V_1 - P_2V_2$ .

Or  $\Delta U_{S'} = \Delta U_S = U_2 - U_1$ , donc :

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2.$$

Soit :  $U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$

ou encore :  $H_2 = H_1$ , soit :  $\Delta H = 0$ .

**L'enthalpie d'un gaz reste constante au cours de la détente de Joule-Thomson (détente adiabatique à faible vitesse en régime stationnaire d'un gaz dans une conduite horizontale, à travers une paroi poreuse) :**

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0.$$

**Cette détente est dite isenthalpique.**

Expérimentalement, les gaz réels subissent souvent une diminution et parfois une augmentation de leur température suivant les valeurs des pressions  $P_1$  et  $P_2$ . Plus  $P_1$  est faible, plus la variation de température est faible (*doc.* 33).

En extrapolant ce résultat expérimental, nous pouvons dire qu'un gaz parfait ne subit pas de variation de température dans une détente de Joule-Thomson, c'est-à-dire lors d'une transformation isenthalpique.

#### Remarques

• *Insistons bien sur le fait que le gaz n'est pas en équilibre thermodynamique interne lors de la traversée de la paroi poreuse ou du robinet. Les échanges énergétiques au niveau de la paroi ne peuvent pas être calculés directement.*

• Appelons  $h_{1m} = \frac{H_1}{m}$  l'enthalpie massique du gaz avant la paroi poreuse et

$h_{2m} = \frac{H_2}{m}$  l'enthalpie massique du gaz après la paroi poreuse. Comme le régime est stationnaire, l'étude faite dans ce paragraphe conduit à  $h_{1m} = h_{2m}$ .

**L'enthalpie massique du gaz dans la partie amont du tube est égale à son enthalpie massique en aval du tube à tout instant.**

# Application 8

## Température de l'air à la sortie d'un pneu de vélo de route

Gonflons une roue de vélo de route à sa pression recommandée (6 bar) puis dégonflons-la en appuyant sur la valve de la chambre à air.

En admettant que la détente de l'air peut être assimilée à une détente adiabatique de la pression  $P_1 = 6$  bar à la pression  $P_2 = 1$  bar, calculer la variation de température de l'air lors de la détente dans la valve sachant que sa vitesse de sortie est  $v = 20$  m/s. La capacité calorifique massique de l'air à pression constante est  $c_p = 10^3$  J . K . kg<sup>-1</sup>.

Il faut reprendre la démonstration de la détente de Joule-Thomson en tenant compte de la vitesse de l'air. Prenons les mêmes notations et les mêmes systèmes ( $S$ ) et ( $S'$ ) que dans cette démonstration.

Le bilan énergétique doit tenir compte de la vitesse de l'air. Appelons  $\mathcal{E}_{KS}$  et  $\mathcal{E}_{KS'}$  les énergies cinétiques macroscopiques des systèmes ( $S$ ) et ( $S'$ ). Le bilan énergétique s'écrit :

$\Delta(U_{S'} + \mathcal{E}_{KS'}) = \Delta(U_S + \mathcal{E}_{KS}) = W$  car l'énergie cinétique et l'énergie interne de ce qui est entre les sections  $BC$  et  $A'B'$  sont indépendantes du temps.

D'où  $\Delta(H_S + \mathcal{E}_{KS}) = 0$  soit pour l'unité de masse,

$$\Delta\left(h + \frac{1}{2}v^2\right) = 0.$$

L'air est assimilé à un gaz parfait donc  $\Delta h = c_p \Delta T$ , la vitesse initiale est nulle et la vitesse finale  $v$  d'où :

$$\Delta T = -\frac{v^2}{2c_p} \approx -0,2 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Cette variation de température est très faible et n'est pas sensible en plaçant la main dans le jet.

Remarquons que les pressions n'interviennent pas dans l'expression de  $\Delta T$ , ceci est dû au fait que l'air est assimilé à un gaz parfait.

$t_1$ (°C)	$\Delta t$ (°C) pour une détente de 50 à 1 bar	100 à 1 bar	200 à 1 bar
15	-11,6	-22,5	-39
-50	-22	-43	-72

**Doc. 33.** Variation de la température de l'air dans une détente de Joule-Thomson : l'air n'est pas un gaz parfait.

Une succession de telles détentes est utilisée pour liquéfier l'air (température d'ébullition 79 K).

	He	H <sub>2</sub>	air
température d'inversion	24 K	193 K	633 K

**Doc. 34.** Température en dessous de laquelle la température du gaz diminue dans une détente de Joule-Thomson.

## 6.3. Intérêt des détentes

Les détentes de Joule-Gay-Lussac et de Joule-Thomson sont d'une grande utilité pour l'étude des propriétés énergétiques des gaz réels : elles permettent de connaître la dépendance de l'énergie interne ou de l'enthalpie d'un gaz avec le volume ou la pression. La détente de Joule-Thomson est d'ailleurs nettement plus utilisée, car plus facile à mettre en œuvre.

On utilise également cette détente pour obtenir des basses températures (cf. chapitre 6 et doc. 34).

**Un fluide dont la température ne varie pas dans une détente de Joule-Gay-Lussac suit la première loi de Joule.**

**Un fluide dont la température ne varie pas dans une détente de Joule-Thomson suit la seconde loi de Joule.**

Ces lois sont équivalentes à la formulation suivante :

- L'énergie interne  $U(T, V)$  d'un gaz vérifiant la première loi de Joule ne dépend pas de son volume  $V$  et ne dépend que de sa température  $T$ .
- L'enthalpie  $H(T, P)$  d'un gaz vérifiant la deuxième loi de Joule ne dépend pas de sa pression  $P$  et ne dépend que de sa température  $T$ .
- Le gaz parfait est le seul fluide qui suive les deux lois de Joule.

## 7 Échanges thermiques : mesures de capacités thermiques massiques

Ces mesures sont faites, en général, sous la pression atmosphérique (que l'on suppose constante) dans des récipients parfaitement calorifugés que l'on appelle **calorimètres**. Elles donnent donc accès aux capacités à pression constante  $c_p$ . Un vase Dewar (*doc. 35*) ou une bouteille thermos<sup>®</sup> constitue un bon calorimètre aux températures ordinaires ; c'est un récipient à double paroi de verre (ou de métal) argenté entre lesquelles on a réalisé le vide, ce qui limite les fuites thermiques vers l'extérieur du vase, par conduction et par rayonnement. Donnons trois exemples de telles mesures.

### 7.1. Méthode des mélanges

Un calorimètre contient une masse  $m_1$  d'eau de capacité thermique massique  $c_1$  connue à la température  $T_1$ . On introduit dans le calorimètre le corps à étudier (on le suppose solide dans cet exposé, mais il peut être aussi liquide), de masse  $m_2$ , de capacité thermique massique  $c_2$  inconnue. Ce corps a été porté à la température  $T_2$  dans une étuve (*doc. 36*).

L'ensemble évolue vers un état d'équilibre thermique à la température uniforme  $T_f$ , à la pression atmosphérique constante, sans apport thermique extérieur et sans apport de travail autre que celui des forces de pression. Le bilan énergétique entre l'instant où l'on introduit le corps à étudier dans le calorimètre et l'instant final où la température est uniforme donne (*cf. § 4.2*) :

$$\Delta H = Q_p = 0.$$

En désignant par  $C_0$  la capacité thermique des accessoires (sonde thermométrique, agitateur qui uniformise la température de l'eau) et de la partie intérieure du vase, il vient :

$$(mc_1 + C_0)(T_f - T_1) + m_2c_2(T_f - T_2) = 0,$$

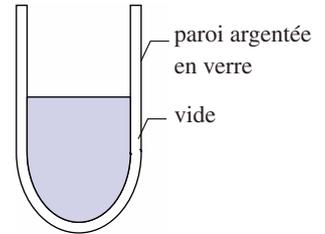
si l'on suppose les différentes capacités thermiques constantes dans les intervalles de température considérés.

On en déduit alors la capacité thermique  $c_2$  inconnue par la mesure des températures et des masses  $m_1$  et  $m_2$ .

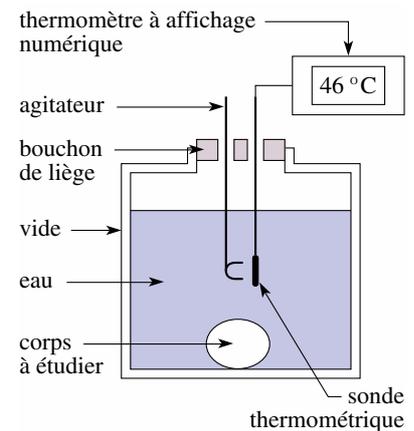
Lorsque  $C_0$  est inconnue, on la détermine en réalisant une expérience préliminaire, analogue à la précédente, où l'on remplace le corps à étudier par une masse connue d'eau.

### 7.2. Méthode électrique

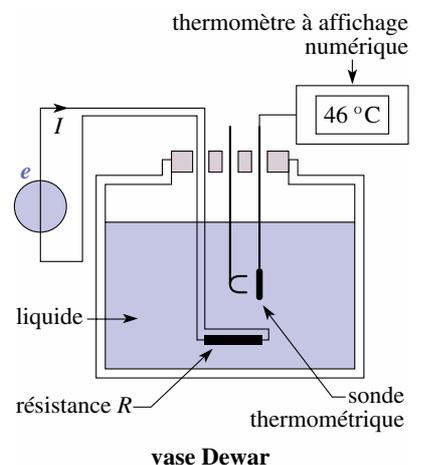
Cette méthode est utilisée pour mesurer les capacités thermiques des liquides. Le calorimètre contient une masse  $m$  de liquide à étudier, de capacité thermique massique  $c$ , à la température  $T_1$  et un conducteur ohmique (*doc. 37*). La capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires est désignée par  $C_0$ .



**Doc. 35.** Un vase Dewar est un calorimètre de qualité, il permet par exemple de conserver de l'air liquide.



**Doc. 36.** Vase Dewar.



**Doc. 37.** Mesure de capacités thermiques par effet Joule.

Le conducteur reçoit une puissance électrique de la part du générateur  $P = U \cdot I$  où  $U$  est la tension à ses bornes,  $I$  l'intensité qui le traverse.

Ce conducteur apporte par effet Joule un transfert thermique au fluide. La température à l'intérieur du calorimètre va augmenter jusqu'à une valeur  $T_2$ .

Le bilan énergétique appliqué au liquide, au calorimètre et à ses accessoires pendant une durée  $\Delta t$  donne :

$$\Delta H = U \cdot I \cdot \Delta t \quad \text{soit : } (mc + C_0)(T_2 - T_1) = UI\Delta t$$

en considérant les capacités thermiques indépendantes de la température.

La mesure de l'intensité  $I$ , de la différence de potentiel aux bornes du conducteur  $U$  et de la durée  $\Delta t$  permettent de déterminer la capacité thermique  $mc$  du liquide après avoir, comme précédemment, déterminé la valeur de  $C_0$  par une expérience préliminaire.

### 7.3. Méthode électrique en régime stationnaire

Un fluide (liquide ou gaz) de capacité thermique massique à pression constante  $c_p$  circule dans un tube isolé thermiquement de l'extérieur, souvent par une enceinte dans laquelle on a fait le vide. Il contient un conducteur ohmique de résistance  $R$ , parcouru par un courant  $I$  (doc. 38). Lorsque le régime stationnaire est établi, c'est-à-dire lorsqu'en un point donné les températures sont indépendantes du temps, on mesure les températures du fluide  $T_1$  à l'entrée et  $T_2$  à la sortie du tube.

Appelons  $D_m$  le débit massique constant du fluide dans le tube. Ce débit correspond à la masse de fluide qui entre dans le tube par unité de temps.

En faisant un raisonnement semblable à celui de la détente de Joule-Thomson, un bilan énergétique appliqué au gaz donne :

$$D_m c_p (T_2 - T_1) = U \cdot I$$

où  $U$  est la différence de potentiel aux bornes du conducteur et  $I$  l'intensité qui le traverse.

La mesure du débit massique  $D_m$ , des températures  $T_1$  et  $T_2$ , de  $U$  et  $I$  permettent de déterminer  $c_p$ .

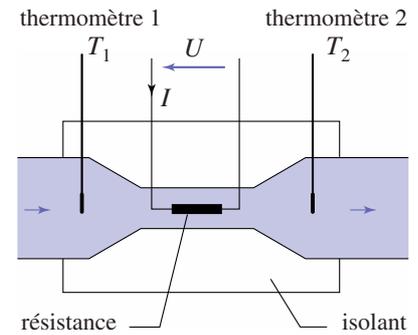
Cette méthode permet de s'affranchir de la mesure de la capacité calorifique de l'appareillage.

### 7.4. Quelques résultats

#### 7.4.1. Phases condensées

Nous avons regroupé (doc. 39) les valeurs des capacités thermiques massiques à pression constante de certains liquides ou solides à la température ordinaire. Nous pouvons noter dans ce tableau la grande valeur de la capacité thermique de l'eau, d'où son utilisation dans de nombreux dispositifs tels que le chauffage central, le circuit de refroidissement des moteurs, ...

Le volume des solides et des liquides est souvent peu sensibles aux variations de température à pression constante (à la limite indilatable) et aux variations de pression à température constante (à la limite incompressible). Dans ce modèle, leurs capacités thermiques à pression et volume constant peuvent être confondues et ne dépendent que de la température.



Doc. 38. Mesure de capacités thermiques à pression constante en régime stationnaire.

		$c$ (kJ · K <sup>-1</sup> · kg <sup>-1</sup> )
solides	fer	0,46
	cuivre	0,39
	silice	0,75
liquides	eau	4,18
	autres	entre 1,5 et 2,5

Doc. 39. Capacités thermiques de phases condensées.

**Pour une phase condensée idéale :  $dU \approx dH \approx CdT$ , où  $C$  est, a priori, fonction de la température.**

### 7.4.2. Phases gazeuses

Les capacités thermiques des gaz ont souvent des valeurs proches de celles du modèle du gaz parfait, dans les conditions ordinaires de température et de pression.

**Les capacités thermiques molaires du gaz parfait satisfont à la relation de Mayer :  $C_{P,m} = C_{V,m} + R$ , soit :**

$$C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}};$$

• pour un gaz parfait monoatomique :

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \quad C_{P,m} = \frac{5}{2}R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67;$$

• pour un gaz parfait diatomique (dont l'air) dans les conditions usuelles :

$$C_{V,m} \approx \frac{5}{2}R, \quad C_{P,m} \approx \frac{7}{2}R \quad \text{et} \quad \gamma \approx \frac{7}{5} = 1,4.$$

Dans le cas général, les capacités thermiques molaires des gaz dépendent de la température et, faiblement, de la pression ou du volume molaire.

## C Q F R

### ● VOCABULAIRE

On parle :

- d'un système isolé, lorsqu'il n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur ;
- d'un système fermé, lorsqu'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur ;
- d'un système ouvert, dans les autres cas.

### ● ÉNERGIE D'UN SYSTÈME THERMODYNAMIQUE

#### • Énergie potentielle interne

En général, il n'y a pas additivité des énergies potentielles internes car il faut tenir compte des énergies d'interaction entre les sous-systèmes ( $S_k$ ).

Mais, nous supposons par la suite que pour le système sur lequel nous travaillons, l'énergie potentielle interne est la somme des énergies potentielles internes des sous-systèmes ( $S_k$ ).

#### • Énergie interne

L'énergie interne  $U$  d'un système ( $S$ ) est la somme de son énergie cinétique d'agitation  $\mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}}$  et de son énergie potentielle interne  $\mathcal{E}_{P_{\text{int}}}$ .

$$U = \mathcal{E}_{K_{\text{agitation}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{int}}}.$$

L'énergie interne est une grandeur extensive : si ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) sont deux systèmes disjoints, l'énergie interne  $U_{S_1 \cup S_2}$  du système ( $S_1 \cup S_2$ ) est la somme des énergies internes de ( $S_1$ )  $U_{S_1}$  et ( $S_2$ )  $U_{S_2}$  :

$$U_{S_1 \cup S_2} = U_{S_1} + U_{S_2}.$$

## CQFR

Pour un système à l'équilibre thermodynamique interne, l'énergie interne est une fonction d'état, c'est-à-dire qu'elle dépend d'un petit nombre de variables, ses paramètres d'état. Pour un gaz parfait ou une phase condensée idéale, elle n'est fonction que de la température du système (cf. chapitre 2).

- **Énergie totale**

L'énergie totale est définie par :

$$\mathcal{E} = U + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}.$$

Elle permet de traiter un problème liant mécanique et thermodynamique sans devoir le traiter au niveau microscopique.

- **Variations d'énergie interne**

Soit un système ( $S$ ) constitué de quelques sous-systèmes évoluant entre des états initial (1) et final (2) où ces sous-systèmes sont à l'**équilibre thermodynamique interne**. La variation d'énergie interne de ( $S$ ) ne dépend que des valeurs des paramètres d'état de chacun des sous-systèmes dans les états (1) et (2). Elle est notée  $\Delta U = U_2 - U_1$ .

Elle est la somme des variations de l'énergie interne de chacun de ses sous-systèmes ( $S_k$ ).

Souvent ceux-ci sont des gaz parfaits ou des phases condensées idéales et  $\Delta U$  s'expriment alors en fonction des seules températures  $T_{1k}$  et  $T_{2k}$  de ses sous-systèmes dans les états (1) et (2).

## ● PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

- **Transfert thermique**

Nous pouvons uniquement ralentir le transfert thermique entre deux corps (en fait le rendre très lent à l'échelle de la durée de l'expérience). Le transfert thermique n'est mesurable que par la variation d'énergie interne du système.

- **Équivalence historique travail-chaleur**

Il existe deux formes de transfert d'énergie à un système, un transfert thermique par contact avec un corps de température différente de celle du système, et un transfert par un travail  $W$  mesurable directement fourni au système.

- **Conventions et unités**

En thermodynamique les conventions sont toujours les suivantes.

Soit un système ( $S$ ) fermé :

- le travail  $W$  est le travail des forces (ou actions) macroscopiques extérieures sur ( $S$ ). Il est algébrique. Un travail positif correspond à un travail reçu par ( $S$ ), un travail négatif correspond à un travail fourni par ( $S$ ) ;
- de même, le transfert thermique (ou transfert de chaleur)  $Q$  correspond à un transfert d'énergie de l'extérieur vers le système à travers la surface délimitant le système. Il est positif si la « chaleur » est reçue par le système, négatif sinon ;
- le travail et le transfert thermique se mesurent tous les deux en joules (*symbole* : J).

- **Premier principe pour un système immobile**

• Pour un système fermé macroscopiquement au repos, le bilan d'énergie dans une transformation quelconque s'écrit :

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

## CQFR

Il peut aussi être formulé de la façon suivante : il existe une fonction d'état extensive  $U$  appelée énergie interne relative au système ( $S$ ) telle que lors d'une transformation de ce système, sa variation est égale à la somme du travail  $W$  et du transfert calorifique  $Q$  échangés avec l'extérieur.

- Le transfert thermique  $Q$  ne peut pas être mesuré mais il est calculé par la différence entre  $\Delta U$  et  $W$ .
- **Premier principe pour un système en mouvement**
- Pour un système fermé ( $S$ ) d'énergie cinétique macroscopique  $\mathcal{E}_{K_{\text{macro}}}$ , le bilan d'énergie dans une transformation quelconque s'écrit :

$$\Delta(U + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}}) = W + Q.$$

Pour utiliser la notion d'énergie totale, nous pouvons aussi l'écrire sous la forme :

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta(U + \mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} + \mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}) = W_{\text{autre}} + Q$$

où  $\mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}$  représente l'énergie potentielle d'interaction entre le système et l'extérieur et  $W_{\text{autre}}$  le travail des forces extérieures ne dérivant pas d'une énergie potentielle.

- **Remarques sur le premier principe de la thermodynamique**

- Nous appliquerons le premier principe entre l'instant initial et l'instant final à la transformation, même si le système n'est pas en équilibre thermodynamique interne entre ces deux états.
- Les notations  $\Delta U = U_2 - U_1$  et  $dU$  pour une transformation infinitésimale signifient que la variation de  $U$  ne dépend pas du chemin suivi pour aller de (1) à (2). Il est inutile de connaître le chemin suivi de (1) à (2) pour calculer la variation de  $U$ .

$dU$  est appelé différentielle totale de  $U$ . On dit aussi que  $dU$  est une différentielle exacte.

- Les notations  $W$  ou  $Q$  (ou  $\delta W$  et  $\delta Q$  pour une transformation infinitésimale) signifient qu'il est nécessaire de connaître le chemin suivi pour définir ces grandeurs.

$\delta Q$  et  $\delta W$  ne sont pas des différentielles totales.

## ● UN EXEMPLE DE TRAVAIL : LE TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

- **Cas particulier d'une transformation lente**

### Expression du travail élémentaire

Lors d'une transformation élémentaire au cours de laquelle le système « fluide » reste dans un état proche d'un état d'équilibre thermodynamique interne, le travail élémentaire  $\delta W$  reçu par ce fluide est :

$$\delta W = -PdV.$$

où  $P$  représente la pression du fluide et  $dV$  sa variation de volume au cours de la transformation.

$\delta W$  est positif lors d'une compression du fluide ( $dV < 0$ ) et  $\delta W$  est négatif lors d'une détente du fluide ( $dV > 0$ ).

### Évolution entre deux états

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV, \quad W \text{ travail reçu par le système « fluide » lors d'une évolution lente.}$$

### Représentation graphique

Lors d'une transformation cyclique lente d'un fluide, l'aire du cycle, dans le diagramme de Clapeyron, mesure la valeur absolue du travail  $W$  :

- si le cycle est parcouru dans le sens direct, ce travail est positif ;
- dans le cas contraire, le travail est négatif.

## CQFR

## ● BILANS ÉNERGÉTIQUES DANS QUELQUES CAS USUELS

## • Transformation isochore

Lors d'une transformation isochore, le travail des forces de pression est nul et la variation d'énergie interne est égale au transfert thermique :

$$\Delta U = Q_V.$$

L'indice  $V$  rappelle que la transformation se déroule à volume constant.

Dans une transformation où le volume  $V$  du corps ne varie pas et où la température passe de  $T_1$  à  $T_2$ , le transfert thermique  $Q_V$  échangé entre le milieu extérieur et le système s'écrit :

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T, V) dT.$$

• Transformation monobare. Enthalpie  $H$ 

Fonction enthalpie :  $H = U + PV$ .

La capacité thermique à pression constante est définie par  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ . Elle s'exprime en joule par kelvin (symbole :  $J \cdot K^{-1}$ ).

Pour une phase condensée, la capacité thermique à pression constante est en général peu différente de celle à volume constant :  $C_p \approx C_V$  et est notée  $C$ .

Pour un gaz parfait ou une phase condensée idéale,  $H$  n'est fonction que de la température. Une variation infinitésimale de température  $dT$  conduit alors à une variation infinitésimale d'enthalpie  $dH$  telle que :  $dH = C_p dT$ .

Attention, ce n'est pas vrai dans le cas général où  $H$  est fonction de  $T$  et  $P$ .

Dans une transformation monobare où  $P$  est la pression initiale et finale et où la température passe de  $T_1$  à  $T_2$ , le transfert thermique  $Q_P$  échangé entre le milieu extérieur et le système s'écrit :

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T, P) dT.$$

## • Transformation adiabatique

Les parois d'un récipient sont dites *athermanes* si elles interdisent tout échange de chaleur entre l'intérieur et l'extérieur du récipient. Au contraire, si elles permettent facilement ces échanges, elles sont alors qualifiées de parois *diathermanes*.

Lorsqu'une transformation est rapide, les transferts thermiques n'ont pas le temps de se produire et nous pouvons considérer cette transformation comme adiabatique même si le système est contenu dans un récipient aux parois diathermanes.

## ● APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX DÉTENTES DE GAZ

## • La détente de Joule-Gay-Lussac

L'énergie interne d'un gaz reste constante au cours de la détente de *Joule-Gay-Lussac* (détente adiabatique dans le vide)  $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$ .

## CQFR

- **La détente de Joule-Thomson**

L'enthalpie d'un gaz reste constante au cours de la détente de **Joule-Thomson** (détente adiabatique à faible vitesse en régime stationnaire d'un gaz dans une conduite horizontale, à travers une paroi poreuse) :

$$\Delta U = H_2 - H_1 = 0.$$

Cette détente est dite isenthalpique.

- **Intérêt des détente**

Un fluide dont la température ne varie pas dans une détente de Joule-Gay-Lussac suit la **première loi de Joule**

Un fluide dont la température ne varie pas dans une détente de Joule-Thomson suit la **seconde loi de Joule**

Ces lois sont équivalentes à la formulation suivante :

- L'énergie interne  $U(T, V)$  d'un gaz vérifiant la première loi de Joule ne dépend pas de son volume  $V$  et ne dépend que de sa température  $T$ .
- L'enthalpie  $H(T, P)$  d'un gaz vérifiant la deuxième loi de Joule ne dépend pas de sa pression  $P$  et ne dépend que de sa température  $T$ .
- Le gaz parfait est le seul fluide qui suive les deux lois de Joule.

- **Capacités calorifiques**

**Phases condensées**

Pour une phase condensée idéale :  $dU \approx dH \approx CdT$ , où  $C$  est *a priori* fonction de la température.

**Phases gazeuses**

Les capacités thermiques molaires du gaz parfait satisfont à la relation de Mayer :

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R \text{ soit } C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \text{ et } C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ avec } \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} ;$$

- pour un gaz parfait monoatomique :

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \quad C_{P,m} = \frac{5}{2}R \text{ et } \gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67 ;$$

- pour un gaz parfait diatomique (dont l'air) dans les conditions usuelles :

$$C_{V,m} \approx \frac{5}{2}R, \quad C_{P,m} \approx \frac{7}{2}R \text{ et } \gamma \approx \frac{7}{5} = 1,4.$$

## Avez-vous retenu l'essentiel ?

- ✓ Quelle différence existe-t-il entre une transformation « lente » et transformation « brutale » ?
- ✓ Quelles propriétés de l'énergie interne sont sous-entendues dans la fonction d'état extensive ?
- ✓ Quelle différence fondamentale existe-t-il entre un transfert thermique et un transfert de travail ?
- ✓ À quelle(s) condition(s), le travail des forces de pression peut-il s'écrire  $W = \int -P dV$  ?
- ✓ Quelle représentation graphique peut-on alors en donner ?
- ✓ Pourquoi écrit-on  $dU$ ,  $\Delta U$ ,  $\delta W$  et  $W$  ?
- ✓ Quelles sont les caractéristiques des deux détente de Joule ?

## Du tac au tac (Vrai ou faux)

### 1. L'expression du travail fourni à un fluide dans une transformation est $W = \int -PdV$ si :

- a. la transformation a lieu entre deux états d'équilibre interne
- b. la transformation est une succession d'état d'équilibres internes du fluide
- c. la transformation est isobare
- d. la transformation est monobare.

### 2. Pour un système assimilé à un gaz parfait, l'échange thermique dans une transformation monotherme est :

- a. nul
- b. l'opposé du travail
- c. donné par  $\int PdV$ .

### 3. Dans une transformation adiabatique monobare d'un fluide, on a toujours

- a.  $W = \Delta U$
- b.  $W = \Delta U$  uniquement pour un gaz parfait
- c.  $W = \Delta H$
- d.  $\Delta H = 0$ .

### 4. Pour calculer l'échange thermique dans une transformation non adiabatique entre deux états d'équilibre interne d'un gaz parfait monoatomique :

- a. il est nécessaire que cette transformation soit « lente »
- b. il suffit de connaître les températures initiale et finale du gaz
- c. il suffit de connaître le travail des forces de pression

- d. il suffit de connaître les deux
- e. il suffit de connaître les températures initiale et finale du gaz si la transformation est monobare
- f. il suffit de connaître les volumes initial et final du gaz si la transformation est monotherme.

### 5. Les écritures suivantes sont-elles correctes pour un gaz parfait ( $C_V$ , $C_P$ indépendant de $T$ ) :

- a.  $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$
- b.  $\Delta W = C_V(T_2 - T_1)$  pour une transformation adiabatique
- c.  $Q = C_P(T_2 - T_1)$  pour une transformation monobare
- d.  $\Delta Q = C_V dT$  pendant une transformation isochore
- e.  $\Delta Q = PdV$  pendant une transformation isotherme
- f.  $\delta W = -PdV$  pendant une transformation monobare
- g.  $\delta W = -PdV$  pendant une transformation « lente ».

### 6. Une détente de Joule-Thomson pour un fluide quelconque est une détente :

- a. adiabatique
- b. où la vitesse du fluide est négligeable
- c. monotherme
- d. à énergie interne constante
- e. isenthalpique.

► Solution, page 128.

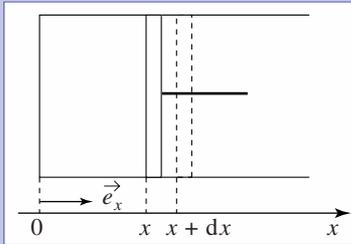
# Exercices

## 1 Étude détaillée du travail des forces de pression

On s'intéresse à un fluide contenu dans un cylindre de section  $S$ , fermé par un piston de masse  $M$ .

### A. Transformation lente

Le cylindre est maintenu horizontal. On déplace le piston très lentement d'une position  $x$  à une position  $x + dx$ .

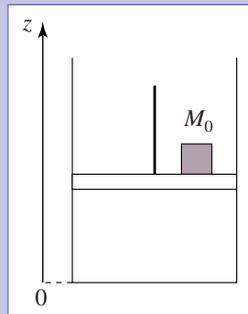


1) Que peut-on dire de l'état du fluide à un instant quelconque de l'évolution ? Exprimer la force que le fluide exerce sur le piston à cet instant.

2) En déduire la force que le milieu extérieur exerce sur le fluide ainsi que le travail élémentaire correspondant.

### B. Transformation brutale

Le cylindre est maintenu vertical. À l'instant initial, on pose sur le piston une masse  $M_0$  et on libère l'ensemble  $\{M + M_0\}$  initialement bloqué. L'air ambiant entourant le piston et le cylindre est à la pression  $P_0$  supposée constante.



1) Pourquoi ne peut-on pas reproduire le raisonnement de la partie A ?

2) Décrire qualitativement l'évolution du piston.

3) Faire un bilan des forces auxquelles est soumis l'ensemble  $\{M + M_0\}$ .

4) En appliquant le théorème de l'énergie cinétique au système  $\{M + M_0\}$  entre deux positions  $z$  et  $z + dz$ , montrer que le travail élémentaire,  $\delta W$ , reçu par le système fluide s'exprime par :

$$\delta W = -dE_{K_{\{M+M_0\}}} + \delta W_{\text{atmosphère}} + \delta W_{\text{frottements}} + \delta W_{\text{poids}\{M+M_0\}}$$

5) Intégrer cette relation entre deux positions  $z_1$  et  $z_2$  du piston.

À quelles conditions peut-on écrire que le travail reçu par le fluide est  $W = -P_{\text{ext}} S(z_2 - z_1)$  ?

Que vaut  $P_{\text{ext}}$  ? Que représente cette grandeur ?

6) À quelles conditions aurait-on pu écrire  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  entre deux positions  $z$  et  $z + dz$  quelconques ?

Comment peut-on interpréter physiquement la condition portant sur l'énergie cinétique du système  $\{M + M_0\}$  ?

## 2 Échauffement d'une bille en mouvement dans l'air

Une bille métallique, de capacité thermique massique  $c$  (supposée constante), est lancée vers le haut avec une vitesse  $v_0$ , dans le champ de pesanteur  $\vec{g}$  supposé uniforme. Elle atteint une altitude  $h$ , puis redescend.

1) Déterminer l'altitude maximale  $h_0$  que peut atteindre la bille si on néglige les forces de frottement fluide entre l'air et la bille. Exprimer  $h_0$  en fonction de  $v_0$  et  $g$ .

2) On constate que l'altitude  $h$  est inférieure à  $h_0$ , à cause des forces de frottement. Calculer la variation de température  $\Delta T$  de cette bille entre l'instant où elle est lancée et l'instant où elle atteint son point le plus haut en supposant que :

- l'on néglige toute variation de volume de la bille ;
- l'air ambiant reste macroscopiquement au repos ;
- le travail des forces de frottement se dissipe pour moitié dans l'air ambiant et pour moitié dans la bille.

Exprimer  $\Delta T$  en fonction de  $h_0$ ,  $h$ ,  $g$  et  $c$ .

3) Calculer numériquement  $h_0$ , puis  $\Delta T$ .

Données :  $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$  ;  $c = 0,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  ;  
 $v_0 = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $h = 5 \text{ m}$ .

## 3 Étude du cycle de Lenoir

Un des premiers moteurs deux temps à combustion interne fonctionne de la manière suivante :

- l'air et le carburant sont admis dans le cylindre ; à la fin de la phase d'admission, l'air se trouve dans l'état  $A (P_1, V_1, T_1)$  ;
- la combustion du carburant (phase d'explosion) provoque une augmentation brutale de la pression à volume constant et fournit un transfert thermique  $Q_1$  ; à la fin de la phase, les gaz résiduels sont dans l'état  $B (P_2, V_1, T_2)$  ;
- ils se détendent ensuite de manière adiabatique jusqu'à l'état  $C (P_1, V_2, T_3)$ , les paramètres étant en permanence connus (état d'équilibre thermodynamique interne) ;
- enfin, les gaz s'échappent du cylindre à la pression constante  $P_1$  et un nouveau cycle recommence.

En négligeant la quantité de matière de carburant liquide, on assimilera l'air et les gaz brûlés à un gaz parfait dont le coefficient  $\gamma$  (rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant) vaut  $\gamma = 1,4$ .

1) Représenter, dans le diagramme de Clapeyron, le cycle de transformations  $ABCA$  des gaz (air ou gaz brûlés) dans le cylindre.

# Exercices

2) Calculer le travail  $W$  échangé par une mole de gaz au cours d'un cycle en fonction de  $R$  (constante des gaz parfaits),  $\gamma$  et des températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ .

3) Définir puis calculer le rendement  $r$  de ce moteur, d'abord en fonction de  $\gamma$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ , puis en fonction de  $\gamma$  et du rapport des volumes  $a = \frac{V_2}{V_1}$ .

4) Calculer  $r$  pour  $a = 4$ .

## 4 Expérience de Clément et Desormes

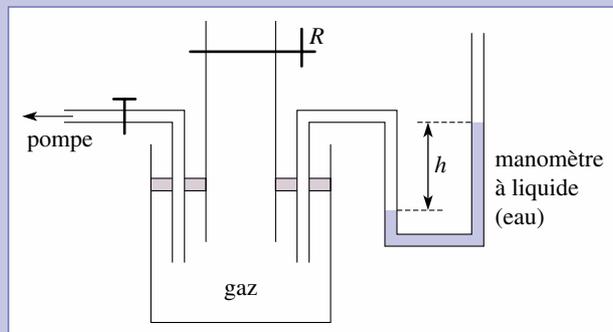
Cette expérience permet la mesure du coefficient  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$  d'un gaz.

Un récipient (de grande capacité, muni d'un robinet  $R$ ), contient une certaine quantité de gaz (que l'on assimilera à un gaz parfait) à la pression  $P_0$  et à la température  $T_0$  atmosphériques. Ce récipient est relié à un manomètre à liquide (eau) permettant de mesurer la pression du gaz intérieur.

À l'aide d'une pompe, on comprime très légèrement le gaz ; lorsque la température est stabilisée à  $T_0$ , la pression du gaz vaut  $P_1 = P_0 + p_1$  (avec  $p_1 \ll P_0$ ), le manomètre indique une dénivellation  $h_1$ . On ouvre et on referme aussitôt le robinet. On constate alors que la dénivellation du liquide dans le manomètre s'annule dans un premier temps, puis, prend une valeur  $h_2$ , quand le gaz retrouve sa température initiale  $T_0$ .

1) Analyser les transformations que subit le gaz pendant l'ouverture et après la fermeture du robinet. Représenter le graphe correspondant dans un diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ).

2) Calculer le coefficient  $\gamma$  en fonction des dénivellations  $h_1$  et  $h_2$ . Pour l'air, on a mesuré  $h_1 = 18,2$  cm et  $h_2 = 5,0$  cm. En déduire la valeur de  $\gamma$ .



## 5 Apport de chaleur par une résistance électrique

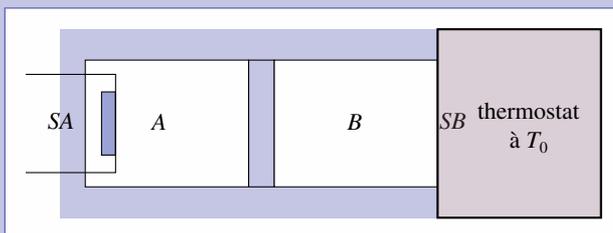
Un cylindre fermé horizontal est divisé en deux compartiments  $A$  et  $B$  de même volume  $V_0$  par un piston coulissant

librement sans frottement.  $A$  et  $B$  contiennent chacun une mole de gaz parfait à la pression  $P_0$  et à la température  $T_0$ .

On donne, pour le gaz parfait, le coefficient  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ .

Le piston, la surface latérale du cylindre et la surface de base  $S_A$  du compartiment  $A$  sont athermanes. La surface de base  $S_B$  du compartiment  $B$  est diathermane.

Le compartiment  $A$  est porté très lentement à la température  $T_1$  à l'aide d'une résistance chauffante, le compartiment  $B$  reste à  $T_0$  par contact thermique avec un thermostat à la température  $T_0$ .



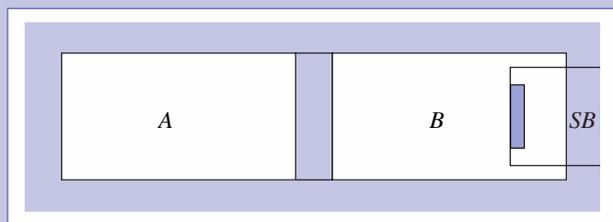
1) a) Exprimer les volumes  $V_A$ ,  $V_B$  et la pression finale  $P_f$  en fonction de  $T_1$ ,  $T_0$  et  $V_0$  correspondant à la position d'équilibre du piston.

b) Quelle est la variation d'énergie interne du gaz à l'intérieur de  $A$  et de  $B$ ? En déduire la variation d'énergie interne du système ( $A + B$ ). (Notons que la résistance chauffante et le piston sont exclus du système.)

c) Quelle est la nature de la transformation subie par le gaz en  $B$ ? Quel est le travail échangé  $W$  par  $B$  avec  $A$ ? En déduire le transfert thermique  $Q_1$ ,  $Q_1$  étant reçu par le thermostat. On exprimera  $W$  et  $Q_1$  en fonction de  $T_0$ ,  $T_1$  et  $R$  constante des gaz parfaits.

d) En considérant le système  $A$ , trouver le transfert thermique  $Q_2$  fourni par la résistance chauffante en fonction de  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $R$  et  $\gamma$ .

2) Le système étant dans son état final, on suppose maintenant que la surface de base  $S_B$  du compartiment  $B$  est également athermane et qu'une résistance chauffante placée en  $B$  apporte un transfert thermique  $Q_3$  de façon que le piston reprenne très lentement sa position d'équilibre initial.



a) Quelle est la nature de la transformation subie par le gaz du compartiment  $A$ ? Quelle est la pression finale d'équilibre  $P'_f$ ? Exprimer  $P'_f$  en fonction de  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $V_0$ ,  $R$  et  $\gamma$ .

b) Trouver les températures  $T_A$  et  $T_B$  dans chacun des compartiments, en fonction de  $T_0$ ,  $T_1$  et  $\gamma$ .

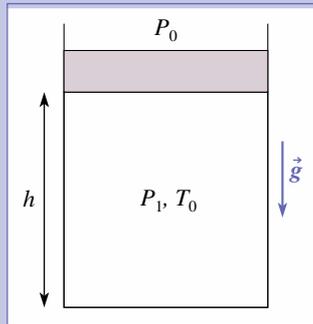
c) Quelles sont les variations d'énergie interne dans A, dans B et pour l'ensemble (A + B) en fonction de  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T_A$ ,  $T_0$  et  $T_1$  ?

d) Quel est le transfert thermique  $Q_3$  fourni par la deuxième résistance chauffante ? Exprimer  $Q_3$  en fonction de  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T_0$  et  $T_1$ .

## 6 Oscillations d'un piston dans un cylindre

Un piston de masse  $M_0$  peut coulisser sans frottement dans un cylindre de section  $S$  placé dans l'air à la pression  $P_0$ . Les parois du récipient et le piston sont athermanes.

Le cylindre contient de l'air assimilable à un gaz parfait, à la température  $T_0$ ; à l'équilibre, le piston se trouve à une distance  $h$  du fond du récipient.



à l'équilibre, le piston se trouve à une distance  $h$  du fond du récipient.

1) Calculer à l'équilibre la pression  $P_1$  de l'air à l'intérieur du réservoir.

2) On pose sur le piston une masse  $m \ll M_0$ . Déterminer le mouvement du piston. Le piston s'arrêtera-t-il ?

On introduira le rapport  $\gamma$  des capacités thermiques à pression constante et à volume constant de l'air.

## 7 Détente de Joule-Thomson d'un gaz réel

Un gaz a pour équation d'état  $P(V - nb) = nRT$  ( $b$  : covolume du gaz) et son énergie interne ne dépend que de la température (ce gaz suit la première loi de Joule).

1) Déterminer la relation qui lie les capacités thermiques molaires à pression constante  $C_{p,m}$  et à volume constant  $C_{v,m}$  à  $R$ .

Nous supposons dorénavant que le rapport  $\gamma$  entre les capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant est indépendant de la température  $T$ .

2) Une mole de ce gaz subit une détente de Joule-Thomson qui fait passer sa pression de  $P_1$  à  $P_2$ . Calculer la variation  $\Delta T$  correspondante.

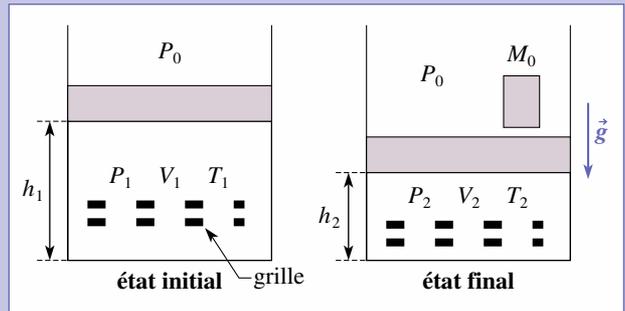
3) Calculer  $\Delta T$  pour  $P_1 = 10^6$  Pa et  $P_2 = 10^5$  Pa.

Données :  $R = 8,31$  J . mol<sup>-1</sup> . K<sup>-1</sup> ;  $\gamma = 1,4$  ;

$b = 38 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup> . mol<sup>-1</sup>.

## 8 Compression adiabatique d'un gaz parfait

De l'air, à la température  $T_1$ , est contenu dans un cylindre, aux parois athermanes, fermé par un piston également athermane, de section  $S$  et de masse  $M_0$ . L'ensemble est placé dans l'air à la pression  $P_0$ . À l'équilibre, le piston se trouve à la distance  $h_1$  du fond du récipient.



1) On pose sur le piston une masse  $M_0$ . Le piston descend brutalement, oscille, et du fait de phénomènes dissipatifs internes au gaz finit par s'immobiliser à une distance  $h_2$  du fond du récipient. On peut accentuer ces phénomènes dissipatifs en mettant dans le cylindre des grilles qui provoquent des turbulences de l'air à leur voisinage, ce qui a pour effet d'accentuer encore la viscosité de l'air. Bien que l'air soit supposé visqueux, nous l'assimilerons néanmoins à un gaz parfait.

Calculer le travail  $W$  échangé entre l'air contenu dans le récipient et le milieu extérieur, ainsi que l'état final ( $P_2$ ,  $T_2$ ,  $h_2$ ) de l'air enfermé dans le cylindre.

Calculer les valeurs numériques de  $T_2$ ,  $h_2$  et  $W$ .

Données :  $P_0 = 10^5$  Pa ;  $g \approx 10$  m . s<sup>-2</sup> ;  $S = 0,1$  m<sup>2</sup> ;

$M_0 = 100$  kg ;  $h_1 = 1$  m ;  $T_1 = 300$  K ;  $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = 1,4$ .

2) Repartant de l'état initial, on pose successivement sur le piston des masses  $m$  très petites ( $m \ll M_0$ ) en attendant à chaque fois que le piston se stabilise avant de poser la masse suivante. On arrête dès que la masse totale des surcharges atteint la valeur  $M_0$ . En faisant toutes les hypothèses nécessaires, calculer le travail  $W'$  échangé ainsi que le nouvel état final  $P_2$ ,  $T_2'$ ,  $h_2'$ .

Faire l'application numérique et comparer les valeurs obtenues à celles de la question 1). Conclusion.

## 9 Compression monotherme d'un gaz parfait

Reprendre l'exercice 8 (valeurs numériques comprises) en supposant que les parois cylindriques sont diathermanes.

# Exercices

L'air du cylindre subit une transformation monotherme, car il n'échange de la chaleur qu'avec l'atmosphère extérieure dont la température  $T_0$  est supposée constante. Dans l'état initial, l'air enfermé dans le cylindre est dans l'état  $(P_1, T_0, h_1)$ .

1) On pose sur le piston la masse  $M_0$ . Après un certain temps, l'air du récipient se retrouve à la température  $T_0$  et le piston se stabilise à la hauteur  $h_3$  du fond du récipient. Calculer le travail  $W_T$  échangé entre l'air intérieur et le milieu extérieur ainsi que l'état final  $(P_2, T_0, h_3)$ . Faire l'application numérique.

2) On pose successivement sur le piston des masses  $m$  ( $m \ll M_0$ ) en attendant à chaque fois que la température de l'air intérieur se stabilise (à la valeur  $T_0$ ) et que le piston s'immobilise ; on répète l'opération jusqu'à ce que la surcharge totale soit égale à  $M_0$ . Calculer le travail  $W'_T$  échangé ainsi que l'état final  $(P_2, T_0, h'_3)$ .

Faire l'application numérique et comparer les résultats obtenus à ceux de la question 1). Conclusion.

## 10 Remplissage d'un récipient initialement vide

Un récipient de volume  $V_1$ , fermé par une vanne, dont les parois (ainsi que la vanne) sont supposées athermanes, est initialement vide. Il est placé dans l'air ambiant (assimilable à un gaz parfait) à la température  $T_0$  et à la pression  $P_0$ .

On ouvre la vanne, l'air pénètre très rapidement dans le récipient, on referme la vanne lorsque l'équilibre de pression est réalisé. Après un certain temps, l'air dans le récipient se retrouve dans un état d'équilibre à la température  $T_1$ .

Calculer  $T_1$  ainsi que la variation d'énergie interne  $\Delta U$  de l'air entré dans le récipient en fonction des données et du rapport  $\gamma$  des capacités thermiques à pression constante et à volume constant de l'air.

Données :  $P_0 = 10^5$  Pa,  $V_1 = 5 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>,  $T = 293$  K et  $\gamma = 1,4$ .

## 11 Écoulement d'un gaz dans une tuyère

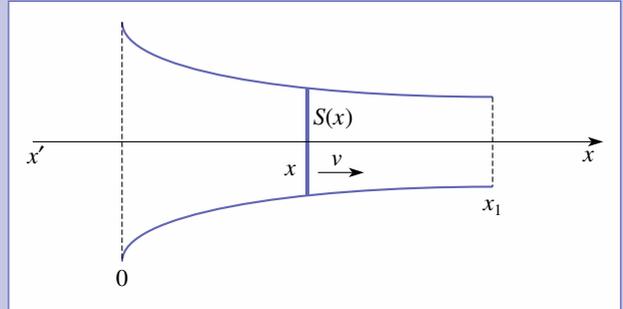
On étudie un écoulement permanent de gaz dans une tuyère horizontale de révolution autour d'un axe  $(x'x)$ .

L'aire de la section droite de la tuyère  $S(x)$  est variable le long de  $(x'x)$ . L'écoulement a lieu sans frottement sur les parois.

Toutes les particules du gaz situées dans la tranche d'épaisseur  $dx$  d'abscisse  $x$  ont une même vitesse  $v(x)$ .

$U(x), H(x), P(x), T(x)$  et  $u(x)$  représentent respectivement l'énergie interne, l'enthalpie, la pression, la température et le

volume massique.  $U(x)$  et  $H(x)$  sont relatives à une mole de gaz de masse molaire  $M$ .  $U_0, H_0, P_0, T_0$  et  $u_0$  sont les variables d'état du gaz à l'entrée de la tuyère (abscisse  $x=0$ ) de surface  $S_0$  ;  $U_1, H_1, P_1, T_1$  et  $u_1$  sont relatifs à la sortie de la tuyère d'abscisse  $x_1$  et d'aire  $S_1$ .



1) Montrer qu'en appliquant le premier principe de la thermodynamique sur une mole de gaz en écoulement entre l'abscisse 0 et l'abscisse  $x$ , on peut écrire :

$$\left[ H(x) + \frac{1}{2} M v^2(x) \right] - \left[ H_0 + \frac{1}{2} M v^2(0) \right] = Q(x).$$

où  $Q(x)$  représente la quantité de chaleur reçue par la mole de gaz entre les abscisses 0 et  $x$ .

2) L'écoulement est assez rapide pour qu'aucun échange de chaleur n'ait lieu :  $Q(x) = 0$ . La transformation subie par chaque mole de gaz est alors supposée adiabatique et lente. Montrer que dans ce cas :

$$\frac{1}{2} v^2(x) - \frac{1}{2} v^2(0) = - \int_{P_0}^{P(x)} u dP.$$

3) Le gaz utilisé est parfait.

On pose  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$  et  $v_0 = v(0)$ .

Déterminer la vitesse de sortie  $v_1$  du gaz de la tuyère en fonction de  $v_0, \gamma, T_0, M$ , de la constante des gaz parfaits

$R$  et du rapport  $a = \frac{P_1}{P_0}$ .

4) Calculer  $v_1, u_1$  et  $T_1$ .

Données :  $\gamma = 1,3$  ;  $P_0 = 1,25 \cdot 10^5$  Pa ;  $P_1 = 10^5$  Pa ;  $T_0 = 300$  K ;  $M = 44$  g . mol<sup>-1</sup> ;  $R = 8,32$  J . K<sup>-1</sup> . mol<sup>-1</sup> ;  $v_0 = 0$ .

5) Afin de simplifier l'écriture, on note  $S$  l'aire,  $P$  la pression,  $u$  le volume massique,  $v$  la vitesse et  $T$  la température à l'abscisse  $x$ .

À l'abscisse  $x + dx$ , ces valeurs deviennent  $S + dS, P + dP, u + du, v + dv$  et  $T + dT$ .

a) L'écoulement est stationnaire : le débit massique (c'est-à-dire la masse du gaz qui traverse une section de

tuyère pendant l'unité de temps) est donc constant quel que soit  $x$ . En déduire que :

$$\frac{dS}{S} = \frac{du}{u} - \frac{dv}{v}.$$

b) L'écoulement est toujours adiabatique et le gaz parfait. La célérité du son dans le gaz est égale à :

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}},$$

et on appelle nombre de Mach, le rapport  $m = \frac{v}{c}$ .

En utilisant la relation démontrée en 2), montrer que :

$$\frac{dS}{S} + (1 - m^2) \frac{dv}{v} = 0.$$

c) En déduire la géométrie locale (à l'abscisse  $x$ ) de la tuyère si l'on désire que la vitesse du gaz augmente avec  $x$  dans les deux cas suivants :  $v < c$  et  $v > c$ .

## 12 Mesure de la capacité thermique massique à pression constante d'un gaz

On établit, à pression constante, un courant gazeux dans un serpentin métallique, de débit massique  $D$  ( $D$  représente la masse de gaz qui traverse une section de serpentin par unité de temps). Le serpentin est plongé dans un calorimètre rempli d'eau, de capacité thermique totale  $C$  (cette capacité inclut l'eau, le calorimètre et ses accessoires). Le gaz, initialement chauffé dans un four, arrive dans le calorimètre à une température  $T_1$ . En régime stationnaire, le gaz sort du calorimètre à la température  $T_2$ .

1) Lorsqu'on interrompt le courant gazeux, on constate que la température  $T$  du calorimètre diminue, ce qui indique l'existence de « fuites thermiques » ; en admettant que les pertes thermiques par unité de temps sont proportionnelles à l'écart de température ( $T - T_0$ ) entre la température  $T$  du calorimètre et celle  $T_0$  (supposée constante) du milieu extérieur (on désignera par  $k$  la constante de proportionnalité), déterminer la loi d'évolution de la température  $T$  du calorimètre en fonction du temps  $t$ , de  $C$ ,  $k$ ,  $T_0$  et  $T_2$ .

2) Calculer la valeur de la capacité thermique massique à pression constante  $c_p$  du gaz en fonction de  $k$ ,  $D$ ,  $T_0$ ,  $T_1$  et  $T_2$ .

### 3) Application numérique

On donne  $C = 4 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $D = 0,47 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ .

On a mesuré les températures  $T_0 = 293 \text{ K}$ ,  $T_1 = 373 \text{ K}$  et  $T_2 = 310 \text{ K}$ . Déterminer la valeur numérique du coefficient  $k$  sachant que dix minutes après avoir coupé le courant gazeux, la température  $T$  du calorimètre a diminué de  $2 \text{ K}$ . En déduire la capacité  $c_p$  du gaz (dioxyde de carbone).

## 13 Loi de Laplace

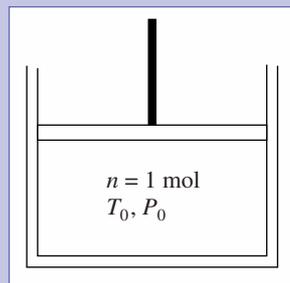
Un gaz parfait est enfermé dans une enceinte adiabatique surmontée d'un piston athermane. À l'état initial, les  $n$  moles de ce gaz se trouvent à la température  $T_0$  sous la pression  $P_0$  (schéma ci-après).

Un opérateur agit très lentement sur le piston et amène le gaz dans un état final ( $T_1, P_1$ ).

On suppose que le piston coulisse sans frottements dans l'enceinte.

1) On suppose que les capacités thermiques molaires  $C_{p,m}$  et  $C_{v,m}$  sont indépendantes de la température.

Montrer qu'il existe une relation  $f(T, P) = \text{cte}$ ,  $T$  et  $P$  étant la température et la pression du gaz à un instant quelconque de la transformation.



On introduira  $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$ .

2) Exprimer alors la relation liant  $T_0, P_0, T_1, P_1$  et  $\gamma$  ; puis  $P_0, V_0, P_1, V_1$  et  $\gamma$  et enfin  $T_1, V_1, T_0, V_0$ , et  $\gamma$ .

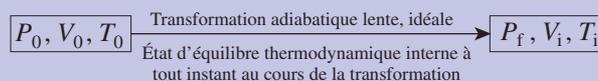
3) a) Exprimer, par un calcul direct, le travail échangé entre le gaz et le milieu extérieur.

b) Retrouver ce résultat grâce à un bilan énergétique.

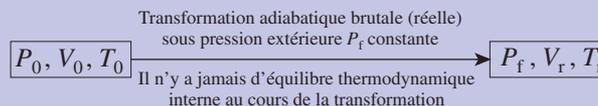
## 14 Domaine de validité de la loi de Laplace

On se propose, dans cet exercice, de comparer la transformation adiabatique idéale (état d'équilibre thermodynamique interne à tout instant) à une transformation adiabatique brutale (ou réelle) sous pression extérieure constante. Soit un gaz parfait auquel nous faisons subir les deux transformations suivantes à partir d'un même état d'équilibre initial ( $P_0, V_0, T_0$ ).

Première transformation :



Seconde transformation :



# Exercices

On suppose que le gaz est parfait ; les capacités calorifiques molaires  $C_{P,m}$  et  $C_{V,m}$ , ainsi que  $\gamma$  sont des constantes.

On prend  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = 1,4$ .

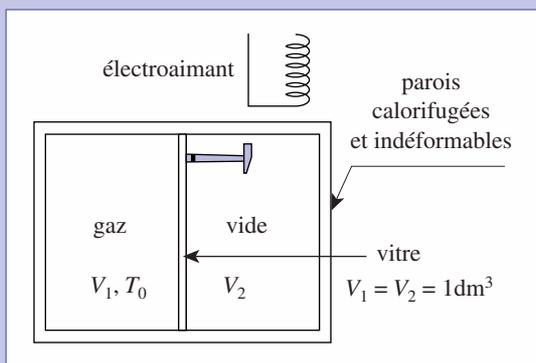
1) Comment fait-on pour réaliser expérimentalement ces deux transformations ?

2) Montrer que  $\frac{V_r}{V_i} = \frac{T_r}{T_i}$ .

3) On pose  $P_f = x \cdot P_0$  et  $V_r = y \cdot V_i$  (et donc  $T_r = y \cdot T_i$ ). Trouver une relation liant  $y$  et  $x$ .

4) Quelle est la valeur de  $y$  pour  $x = 1$ ,  $x = 0,5$  et  $x = 2$  ? En déduire un tracé de la courbe  $y(x)$ . Commenter.

## 15 Détente de Joule-Gay-Lussac de gaz



On s'intéresse à  $n$  moles d'un gaz subissant une détente dans le vide (ou détente de Joule-Gay-Lussac) :

À l'instant initial le gaz occupe le volume  $V_1$  et est en équilibre interne à la température  $T_0$ .

On ouvre le circuit de l'électroaimant, le marteau casse la vitre de séparation ; le gaz se répartit entre les deux compartiments et atteint un nouvel état d'équilibre thermodynamique interne de température  $T_f$ .

1) On étudie le système { gaz + parois }.

On considère que l'énergie interne des parois ne varie pas. Montrer que la transformation du gaz se fait à énergie interne constante.

2) On considère un gaz parfait monoatomique ; une mole de ce gaz subit la transformation précédente.

Quelle est la variation de température  $T_f - T_0$  qui accompagne l'évolution ? On retrouvera l'expression de  $U$  pour un gaz parfait monoatomique.

3) On considère que l'argon est un gaz réel monoatomique ayant pour équation d'état :

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

où  $a$  et  $b$  sont deux constantes.

L'énergie interne de ce gaz s'écrit :

$$U = nC_{V,m}T - \frac{n^2 a}{V} + U_0, \text{ où } U_0 \text{ est une constante.}$$

Une mole de ce gaz subit la détente de Joule-Gay-Lussac.

a) Montrer que la mesure de  $(T_f - T_0)$  permet de déterminer  $a$ .

b) Calculer  $a$  pour  $(T_f - T_0) = -5,4 \text{ K}$ . On précisera l'unité de  $a$ . La capacité thermique  $C_{V,m}$  a la même valeur que celle du gaz parfait monoatomique associé.

# Corrigés

Solution du tac au tac, page 122.

1. Vrai : b, c      Faux : a, d
2. Vrai : b      Faux : a, c
3. Vrai : a, d      Faux : b, c
4. Vrai : d, e      Faux : a, b, c, f
5. Vrai : a, c, e, g      Faux : b, d, f
6. Vrai : a, b, e      Faux : c, d

**1 A. 1)** L'évolution est conduite très lentement. On peut supposer que les grandeurs thermoélastiques intensives – pression et température notamment – s'équilibrent à chaque instant : elles sont donc définies et uniformes à chaque instant.

Cela signifie que le fluide reste toujours dans un état proche d'un équilibre thermodynamique interne.

Comme la pression est définie et uniforme (on la note  $P$ ), la force exercée par le fluide sur le piston est  $\vec{F} = PS\vec{e}_x$ .

2) D'après le principe de l'action et de la réaction  $\vec{F}_{\text{piston} \rightarrow \text{fluide}} = -\vec{F} = -PS\vec{e}_x$

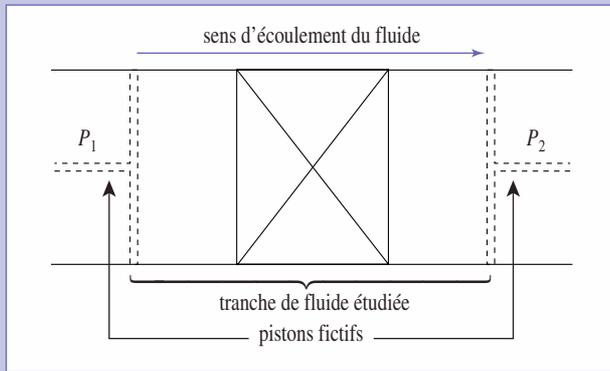
(le milieu extérieur est constitué du milieu ambiant et du piston, et  $\vec{F}_{\text{piston} \rightarrow \text{fluide}}$  correspond à la force appliquée au fluide par la face interne du piston).

Le travail élémentaire correspondant s'écrit :

$\delta W = -PS\vec{e}_x \cdot d\vec{x} = -PSdx$  soit, avec  $dV = Sdx$ , où  $V$  est le volume qu'occupe le fluide :

$$\delta W = -PdV.$$

**B. 1)** La pression du fluide à l'intérieur du cylindre ne s'uniformise plus instantanément : le déplacement brutal du piston et le confinement du fluide peuvent être à l'origine d'ondes de pression entre le piston et le fond du réservoir. On ne peut donc plus définir la pression «  $P$  » du fluide à un instant quelconque et  $\vec{F} = PS\vec{e}_x$  n'est plus applicable.



2) Le piston et la masse  $M_0$  vont descendre dans le cylindre jusqu'à la limite de compressibilité du fluide ; la vitesse s'annule en ce point (point bas). Il remonte ensuite et effectue des oscillations : celles-ci sont donc dues à la compétition entre le poids et la pression atmosphérique d'une part et l'élasticité du fluide d'autre part.

Cependant ces oscillations sont amorties :

- par les frottements entre le piston et le cylindre ;
- par les frottements internes au fluide (viscosité).

Le piston va donc s'immobiliser et le fluide atteindre un nouvel état d'équilibre.

3) L'ensemble  $\{M + M_0\}$  est soumis :

- au poids :  $(M + M_0)\vec{g} = -(M + M_0)g\vec{e}_z$  ;
- aux frottements du piston sur le cylindre :  $\vec{F}_{\text{frottements}}$  ;
- à la force de pression atmosphérique :  $-P_0 S\vec{e}_z$  ;
- à la force de pression du fluide :  $\vec{F}_{\text{fluide} \rightarrow \text{piston}}$ .

$$4) d\mathcal{E}_{K_{\text{piston} + M_0}} = -(M + M_0)g dz - P_0 \cdot S dz + \delta W_{\text{frottements}} + \delta W_{\text{fluide} \rightarrow \text{piston}}.$$

$$\text{Soit } \delta W_{\text{poids}\{M + M_0\}} = -(M + M_0)g dz$$

$$\delta W_{\text{atmosphère}} = -P_0 S dz$$

$$\text{et } \delta W_{\text{fluide} \rightarrow \text{piston}} = -\delta W,$$

où  $\delta W$  est le travail de la force exercée par la face interne du piston sur le fluide, c'est-à-dire de la force extérieure appliquée par le piston au système « fluide » :

$$\delta W = \delta W_{\text{poids}\{M + M_0\}} + \delta W_{\text{atmosphère}} + \delta W_{\text{frottements}} - d\mathcal{E}_{K_{\{M + M_0\}}}.$$

$$5) W = -(M + M_0)g(z_2 - z_1) - P_0 S(z_2 - z_1) + W_{\text{frottements}} - \frac{1}{2}(M + M_0)(\dot{z}_2^2 - \dot{z}_1^2).$$

$$\text{Soit } W = -\left[\frac{(M + M_0)g}{S} + P_0\right] S(z_2 - z_1) + W_{\text{frottements}} - \frac{1}{2}(M + M_0)(\dot{z}_2^2 - \dot{z}_1^2).$$

L'expression proposée suppose que :

- le piston se déplace **sans frottements** dans le cylindre,  $W_{\text{frottements}} = 0$  ;
- l'énergie cinétique est identique pour  $z = z_1$  et  $z = z_2$ .

En pratique, cette condition ne peut être obtenue que pour des **positions d'équilibre du piston** :  $z_1$  correspond à l'état initial et  $z_2$  à l'état final de la transformation.

$$\text{On a alors } P_{\text{ext}} = \frac{(M_0 + M)g}{S} + P_0.$$

Tout se passe donc comme si le fluide subissait une pression  $P_{\text{ext}}$  de la part du milieu extérieur.

6) Comme précédemment, il ne doit pas y avoir de frottements entre le piston et le cylindre.

De plus,  $d\mathcal{E}_{K_{\{M + M_0\}}}$  doit être nul et on a alors effectivement :

$$\delta W = -\left[\frac{(M + M_0)g}{S} + P_0\right] S dx.$$

La condition sur  $\mathcal{E}_K$  peut être obtenue de deux manières :

- soit la vitesse du piston est faible : la transformation est lente et  $P_{\text{fluide}} = P_{\text{ext}}$  (pas de frottements) ; on retrouve un cas où  $P_{\text{fluide}}$  est définie et uniforme à chaque instant, avec en plus ici  $P = P_{\text{ext}} = \text{cte}$  ;
- soit la quantité  $M + M_0$  est très faible : ceci peut s'obtenir avec  $M_0 = 0$  (on débloque le piston sans masse supplémentaire) et  $Mg \ll P_0 S$ . On peut dire alors que l'air ambiant exerce une force  $-P_0 S\vec{e}_z$ , par l'intermédiaire d'un piston fictif, sur le fluide situé à l'intérieur du cylindre.

Ce calcul du travail des forces de pression est particulièrement important pour l'étude des détentes de fluide du type de celle de Joule-Thomson : une tranche de fluide est « poussée » en amont par un piston fictif imposant une pression  $P_1$  et « tirée » en aval par un piston imposant une pression  $P_2$ .

**2. 1)** Si on néglige tout frottement, le théorème de l'énergie cinétique (mécanique), appliqué à la bille entre l'instant où on la lance et l'instant où elle atteint son altitude maximale, conduit à :

$$h_0 = \frac{v_0^2}{2g}.$$

2) En tenant compte des forces de frottement, le théorème de l'énergie cinétique (mécanique) appliqué à la bille entre les mêmes instants que précédemment s'écrit :

$$\Delta(\mathcal{E}_K + \mathcal{E}_{P_{\text{ext}}}) = W_{\text{frottement}},$$

soit :

$$-\frac{1}{2}mv_0^2 + mgh = W_{\text{frottement}}.$$

Appliquons toujours entre les mêmes instants, le premier principe (thermodynamique) au système isolé constitué de la bille et de l'air ambiant :

$$-\frac{1}{2}mv_0^2 + mgh + \Delta U_{\text{bille}} + \Delta U_{\text{air}} = 0, \text{ avec } \Delta U_{\text{bille}} = mc\Delta T.$$

Ainsi, en identifiant les deux relations obtenues, il vient :

$$mc\Delta T + \Delta U_{\text{air}} = -W_{\text{frottement}},$$

# Corrigés

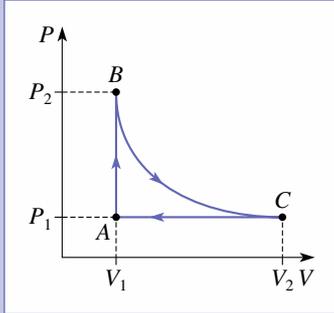
puis, sachant que  $mc\Delta T = \Delta U_{\text{air}} = -\frac{1}{2}W_{\text{frottement}}$  :

$$\Delta T = \frac{1}{2c} \left( \frac{v_0^2}{2} - gh \right) = \frac{g}{2c} (h_0 - h).$$

3) Attention aux unités !  $h_0 = 5,097 \text{ m}$  ;  $\Delta T = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}$ .  
La variation de température de la bille est insignifiante.

3

1) Le cycle de Lenoir est représenté ci-dessous :



2) Calculons les travaux au cours de chaque phase.

Phase isochore AB :  $W_{AB} = 0$ .

Phase adiabatique BC :  $W_{BC} = U_C - U_B = C_{V,m}(T_3 - T_2) = \frac{R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2)$ .

Phase isobare CA :  $W_{CA} = -P_1(V_1 - V_2) = -R(T_1 - T_3)$ , d'où au total :

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = \frac{R}{\gamma - 1} [(T_3 - T_2) + (\gamma - 1)(T_3 - T_1)].$$

Ce travail est négatif car le cycle ABCA est décrit dans le sens indirect : le système étudié constitue donc bien un moteur qui fournit du travail au milieu extérieur.

3) Le rendement  $r$  du moteur est défini par :

$$r = \frac{\text{Travail fourni par le moteur}}{\text{Transfert thermique reçu par le gaz pendant la combustion du carburant}}$$

soit  $r = \frac{-W}{Q_{AB}}$ .

Sachant que  $Q_{AB} = U_B - U_A = C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$ ,

nous en déduisons :  $r = \frac{-(T_3 - T_2) - (\gamma - 1)(T_3 - T_1)}{T_2 - T_1}$ ,

$$\text{soit : } r = 1 - \gamma \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1} = 1 - \gamma \frac{\frac{T_3}{T_1} - 1}{\frac{T_2}{T_1} \frac{T_3}{T_1} - 1}$$

Or, pour la transformation isobare CA, nous pouvons écrire :

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} = a,$$

et, pour la transformation adiabatique BC :

$$\frac{P_2 V_1}{T_2} = \frac{P_1 V_2}{T_3} \quad \text{et} \quad P_2 V_1^\gamma = P_1 V_2^\gamma$$

conduisent à  $\frac{T_2}{T_3} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} = a^{\gamma - 1}$ , d'où  $r = 1 - \gamma \frac{a - 1}{a^{\gamma - 1}}$ .

## Remarque

Au cours d'un cycle de transformations, la variation d'énergie interne du gaz est nulle (nous négligeons, bien sûr, toute énergie cinétique macroscopique et toute énergie potentielle extérieure) ; le premier principe s'écrit alors :

$$\Delta U = 0 = W + Q_{AB} + Q_{CA} \quad (\text{puisque } Q_{BC} \text{ est nul}).$$

Nous en déduisons :  $r = -\frac{W}{Q_{AB}} = 1 + \frac{Q_{CA}}{Q_{AB}}$ ,

qui conduit immédiatement à :

$$r = 1 + \frac{C_{P,m} T_1 - T_3}{C_{V,m} T_2 - T_1} = 1 - \gamma \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}$$

puisque :  $Q_{CA} = H_A - H_C = C_{P,m}(T_1 - T_3)$

et :  $Q_{AB} = U_B - U_A = C_{V,m}(T_2 - T_1)$ .

4) Application numérique :  $r = 0,30$ .

4

1) Le gaz étant faiblement comprimé, lors de l'ouverture du robinet, une petite quantité de gaz s'échappe du récipient, jusqu'à ce que la pression intérieure devienne égale à la pression atmosphérique  $P_0$ . Cette phase est très rapide et nous pouvons considérer que les transferts thermiques n'ont pas le temps de se réaliser ; nous supposons donc que le gaz restant dans le récipient subit une détente adiabatique. En outre, comme  $p_1 \ll P_0$ , ce gaz est en permanence en état d'équilibre thermodynamique interne.

Avant l'ouverture, le récipient contient  $n_0$  moles de gaz dans l'état :

$$A(P_0 + p_1, T_0, V_1).$$

Après l'ouverture, le récipient contient  $(n_0 - n)$  moles de gaz dans l'état :

$$B(P_0, T_0 - \theta, V_0),$$

avec  $n \ll n_0$  et  $\theta \ll T_0$ .

Après la fermeture du robinet, le gaz dans le récipient subit un échauffement isochore (il y a un transfert thermique à travers les parois du récipient), son état final C étant caractérisé par :

$$(P_0 + p_2, T_0, V_0)$$

avec  $p_2 \ll P_0$ .

Cette évolution est représentée ci-contre.

$V_1$  représente le volume initial qu'occupent les  $(n_0 - n)$  moles de gaz qui restent dans le récipient pendant l'ouverture du robinet R et qui subissent une transformation adiabatique.

2) Considérons le système fermé constitué des  $(n_0 - n)$  moles qui restent dans le récipient. Nous pouvons écrire :

• pour la transformation adiabatique AB :

$$(P_0 + p_1)V_1^\gamma = P_0 V_0^\gamma.$$

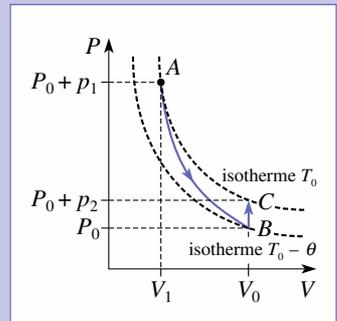
Sachant que  $n_0 - n = \frac{(P_0 + p_1)V_1}{T_0} = \frac{P_0 V_0}{T_0 - \theta}$ , nous pouvons éliminer  $V_1$

et  $V_0$ , et nous obtenons :

$$(P_0 + p_1)^{1 - \gamma} T_0^\gamma = P_0^{1 - \gamma} (T_0 - \theta)^\gamma.$$

En outre, comme  $p_1 \ll P_0$  et  $\theta \ll T_0$ , la relation ci-dessus conduit à :

$$(1 - \gamma) \frac{p_1}{P_0} = -\gamma \frac{\theta}{T_0};$$



• pour l'échauffement isochore BC :

$$P_0 V_0 = (n_0 - n)R(T_0 - \theta),$$

$$(P_0 + p_2)V_0 = (n_0 - n)RT_0,$$

d'où  $\frac{P_0}{T_0 - \theta} = \frac{P_0 + p_2}{T_0}$ , et, puisque  $p_2 \ll P_0$ ,  $\theta \ll T_0$  :  $\frac{\theta}{T_0} = \frac{p_2}{P_0}$  ;

• ainsi, en éliminant  $\frac{\theta}{T_0}$  des deux relations obtenues, nous en déduisons :

$$(1 - \gamma) \frac{P_1}{P_0} = -\gamma \frac{p_2}{P_0}.$$

Les surpressions  $p_1$  et  $p_2$  sont proportionnelles à  $h_1$  et  $h_2$ .

D'où  $\gamma = \frac{p_1}{p_1 - p_2} = \frac{h_1}{h_1 - h_2}$ , soit  $\gamma = 1,38$ .

**Remarque** : L'expérience de Clément et Desormes donne des résultats peu précis. Les déterminations de  $\gamma$  se font actuellement à partir de la mesure de la vitesse du son dans le gaz considéré.

5

**1) a)** Nous supposons que, dans chaque compartiment, les gaz évoluent lentement, les pressions étant les mêmes de chaque côté du piston, à tout instant. Dans l'état final :

$$P_f = \frac{RT_1}{V_A} = \frac{RT_0}{V_B}.$$

Sachant que  $V_A + V_B = 2V_0$ , nous en déduisons :

$$V_A = V_0 \frac{2T_1}{T_0 + T_1} \quad \text{et} \quad V_B = V_0 \frac{2T_0}{T_0 + T_1},$$

et, par suite  $P_f = \frac{R(T_0 + T_1)}{2V_0}$ .

**b)** Déterminons les variations d'énergie interne du gaz contenu :

• dans le compartiment A :  $\Delta U_A = C_{v,m}(T_1 - T_0) = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_0)$  ;

• dans le compartiment B :  $\Delta U_B = 0$  ;

• dans les deux compartiments :  $\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_0)$ .

**c)** Nous pouvons considérer que le gaz B subit une transformation lente isotherme à la température  $T_0$ , d'où :

$$W = RT_0 \ln \frac{P_f}{P_0} = RT_0 \ln \left( \frac{T_0 + T_1}{2T_0} \right).$$

Appliquons le premier principe au gaz B :

$$\Delta U_B = W - Q_1$$

(attention au signe :  $Q_1$  est reçu par le thermostat).

Nous en déduisons  $Q_1 = -\Delta U_B + W = +W = RT_0 \ln \left( \frac{T_0 + T_1}{2T_0} \right)$ .

**d)** Appliquons maintenant le premier principe au gaz A (en prêtant toujours attention aux signes des échanges) : le gaz A reçoit de l'extérieur le travail  $-W$  :

$$\Delta U_A = -W + Q_2,$$

d'où :  $Q_2 = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_0) + RT_0 \ln \left( \frac{T_0 + T_1}{2T_0} \right)$ .

**2) a)** Nous pouvons supposer que le gaz A subit une transformation adiabatique lente (équilibre interne) ; nous avons vu au § 4.3 du cours que  $P$  et  $V$  sont alors reliés par :

$$PV^\gamma = \text{cte} = P_f V_A^\gamma = P'_A V_0^\gamma,$$

puisque, dans l'état final, le gaz A occupe le volume  $V_0$  à la pression  $P'_f$ .

Nous en déduisons  $P'_f = P_f \left( \frac{V_A}{V_0} \right)^\gamma = \frac{R(T_0 + T_1)}{2V_0} \left( \frac{2T_1}{T_0 + T_1} \right)^\gamma$ .

**b)** Les gaz A et B occupent chacun le même volume  $V_0$ , à la même pression  $P'_f$  ; ils ont donc la même température :

$$T_A = T_B = \frac{P'_f V_0}{R} = \frac{T_0 + T_1}{2} \left( \frac{2T_1}{T_0 + T_1} \right)^\gamma.$$

**c)** Les variations d'énergie des gaz A et B sont données par la loi de Joule :

$$\Delta U'_A = \frac{R}{\gamma - 1}(T_A - T_1),$$

$$\Delta U'_B = \frac{R}{\gamma - 1}(T_A - T_0),$$

d'où :  $\Delta U' = \Delta U'_A + \Delta U'_B = \frac{R}{\gamma - 1}(2T_A - T_0 - T_1)$ .

**d)** L'ensemble des deux gaz, ayant un volume constant, n'échange aucun travail avec le milieu extérieur. Il reçoit le transfert thermique  $Q_3$  de la seconde résistance chauffante, d'où :

$$Q_3 = \Delta U' = \frac{R}{\gamma - 1}(T_0 + T_1) \left[ \left( \frac{2T_1}{T_0 + T_1} \right)^\gamma - 1 \right].$$

6

**1)** À l'équilibre du piston, nous avons :

$$P_1 = P_0 + \frac{M_0 g}{S}.$$

**2)** Appelons  $x$  le déplacement du piston par rapport à sa position d'équilibre initiale (lorsque la masse  $m$  n'a pas encore été déposée). Nous pouvons supposer que :

• la pression de l'air extérieur reste constante et égale à  $P_0$  ;

• l'air intérieur est en permanence en état de (quasi) équilibre thermodynamique interne à la pression  $P$  vérifiant  $PV^\gamma = \text{cte}$  (transformation lente adiabatique, puisque  $m \ll M_0$ ) ; il vient :

$$P = \frac{P_1 h^\gamma}{(h+x)^\gamma} \approx P_1 \left( 1 - \gamma \frac{x}{h} \right).$$

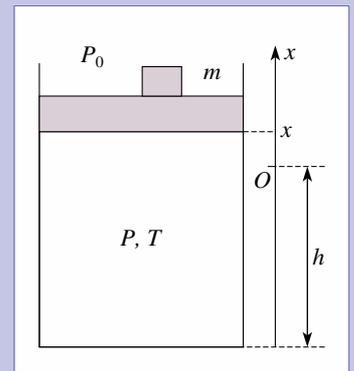
Appliquons la relation fondamentale de la dynamique à l'ensemble (masse  $m$  + piston) :

$$(M_0 + m) \ddot{x} = -P_0 S - (M_0 + m)g + PS,$$

d'où :  $(M_0 + m) \ddot{x} = -mg - \gamma P_1 S \frac{x}{h}$ .

Donc  $\ddot{x} + \omega^2 x = -\frac{mg}{M_0 + m}$  en posant  $\omega^2 = \frac{\gamma P_1 S}{h(M_0 + m)}$ .

Soit  $x = A \cos \omega t + B \sin \omega t - \frac{hmg}{\gamma P_1 S}$ .



# Corrigés

Or à  $t=0$ ,  $x=0$  et  $\dot{x}=0$  d'où  $A = +\frac{hmg}{\gamma P_1 S}$  et  $B=0$ .

$$x = -\frac{hmg}{\gamma P_1 S}(1 - \cos \omega t).$$

Le piston effectue des oscillations sinusoïdales de pulsation :

$$\omega = \sqrt{\frac{\gamma P_1 S}{h(M_0 + m)}} \text{ et de période } T = \frac{2\pi}{\omega}.$$

Nous constatons que le piston oscille sans cesse dans ce modèle de calcul. En fait, des frottements, inévitables, vont amortir le mouvement du piston et provoquer son immobilisation.

**7**

1) Le gaz suit la première loi de Joule, la différentielle de l'énergie interne s'écrit :

$$dU = nC_{V,m}dT.$$

Calculons l'enthalpie  $H$  de ce gaz :

$$H = U + PV = U + n(RT + bP),$$

d'où en différentiant :

$$dH = n(C_{V,m} + R)dT + nb dP.$$

Nous en déduisons  $C_{P,m} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_{V,m} + R$ .

Nous constatons que  $C_{P,m}$  et  $C_{V,m}$  vérifient la relation de Mayer (tout comme les capacités thermiques du gaz parfait).

2) La détente de Joule-Thomson est une détente isenthalpique. Il vient donc pour une mole de gaz :

$$\Delta H = C_{P,m}\Delta T + b(P_2 - P_1) = 0$$

(puisque la relation de Mayer implique que  $C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$  est indépendant de la température), d'où :

$$\Delta T = \frac{-b}{C_{P,m}}(P_2 - P_1).$$

3) Application numérique :  $\Delta T = 1,2 \text{ K}$ .

**8**

1) État d'équilibre initial :  $P_1 = P_0 + \frac{M_0 g}{S}$ ,  $V_1 = Sh_1$  et  $T_1$ .

État d'équilibre final :  $P_2 = P_0 + 2\frac{M_0 g}{S}$ ,  $V_2 = Sh_2$  et  $T_2$ .

Au cours de cette transformation, la pression n'est pas définie ; le milieu extérieur (c'est-à-dire air extérieur + piston + surcharge) exerce sur l'air compris dans le cylindre une pression  $P_2$  (que nous pouvons supposer constante) :

$$W = -P_2(V_2 - V_1).$$

Appliquons alors le premier principe à l'air intérieur entre l'état initial et l'état final :

$$U_2 - U_1 = W, \text{ puisque } Q = 0.$$

Sachant que l'air est assimilable à un gaz parfait, nous pouvons écrire :

$$U_2 - U_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1),$$

d'où nous déduisons :

$$\frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) = -nR\left(T_2 - \frac{P_2}{P_1}T_1\right),$$

$$\text{et } T_2 = T_1 \frac{\left[1 + (\gamma - 1)\frac{P_2}{P_1}\right]}{\gamma}, \text{ puis } h_2 = h_1 \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} = h_1 \frac{\left[\frac{P_1}{P_2} + (\gamma - 1)\right]}{\gamma}.$$

$$P_1 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad P_2 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad T_2 = 307,8 \text{ K}; \quad h_2 \approx 0,9405 \text{ m}; \\ W = +7,14 \cdot 10^2 \text{ J}.$$

2) Au cours de l'évolution de l'air, le piston étant dans un état d'équilibre (l'air est à la pression  $P$ ), nous ajoutons une petite surcharge  $m$  ( $m \ll M_0$ ) sur le piston. Le piston descend, oscille, puis finit par se stabiliser (à cause de la viscosité interne du gaz) sur une nouvelle position d'équilibre, voisine de la précédente. Bien qu'il y ait des phénomènes dissipatifs, nous supposons que la pression  $P$  de l'air reste, à chaque étape de son évolution, parfaitement définie, et que l'air subit donc une transformation adiabatique lente.

Nous avons obtenu au § 5.3., Application 6 :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$W' = U_2 - U_1 = n \frac{R}{\gamma - 1}(T_2' - T_1) = \frac{P_2 V_2' - P_1 V_1}{\gamma - 1},$$

$$\text{d'où : } h_2' = h_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 0,9397 \text{ m};$$

$$T_2' = T_1 \frac{P_2 h_2'}{P_1 h_1} = 307,6 \text{ K};$$

$$W' = 6,91 \cdot 10^2 \text{ J}.$$

Nous constatons ainsi que ces valeurs sont très voisines de celles de la première question (la différence relative est de moins de 1/1 000 pour la température  $T$  et la profondeur  $h$  ; elle est de l'ordre de 3 % pour le travail  $W$ ).

Insistons une fois de plus sur le fait que nous avons pris énormément d'hypothèses simplificatrices pour résoudre ce problème : absence de frottement au niveau du contact piston-cylindre, air assimilable à un gaz parfait, ... Ces résultats sont difficilement vérifiables par l'expérience, car il est quasiment impossible de construire un récipient muni d'un piston parfaitement étanche qui pourrait coulisser sans aucun frottement.

**9**

Nous avons toujours :  $P_1 = P_0 + \frac{M_0 g}{S}$  et  $P_2 = P_0 + 2\frac{M_0 g}{S}$ .

1) Pour la transformation brutale :

$$W = -P_2(V_3 - V_1),$$

avec pour le gaz parfait :  $P_1 V_1 = P_2 V_3 = nRT_0$ .

Nous en déduisons  $W_T = -P_1 Sh_1 \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)$  et  $h_3 = h_1 \frac{P_1}{P_2}$ .

$$P_1 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad P_2 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \quad h_3 = 0,917 \text{ m}; \quad W_T = 10^3 \text{ J}.$$

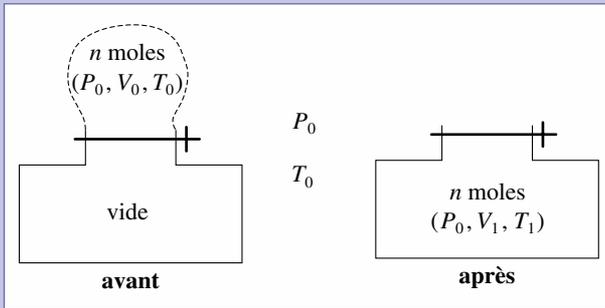
2) Pour la transformation lente, donc isotherme à la température  $T_0$ , le calcul du travail a été fait au § 4.3., Application 3 du présent chapitre :

$$W_T' = nRT_0 \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1 Sh_1 \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

$h_3$  est inchangé :  $h_3' = h_3$ .

$W_T' = 957 \text{ J}$ . Ici encore  $W_T$  et  $W_T'$  sont voisins, leur différence relative étant inférieure à 5 %.

10



Au cours de l'ouverture de la vanne, l'air pénètre très rapidement dans le récipient jusqu'à ce que la pression soit égale à  $P_0$  : il y a alors  $n$  moles dans le récipient. Avant l'ouverture de la vanne, cette quantité d'air occupait le volume  $V_0$  à la température  $T_0$  et à la pression  $P_0$  avec :

$$P_0 V_0 = nRT_0.$$

À la fermeture de la vanne, cette quantité d'air occupe le volume  $V_1$  du récipient à la température  $T_1$  et à la pression  $P_0$  avec :

$$P_0 V_1 = nRT_1.$$

L'évolution de cette quantité d'air étant adiabatique (l'air entrant très rapidement dans le récipient, aucun transfert thermique n'a le temps de se réaliser), le premier principe conduit à :

$$\Delta U = W.$$

Plutôt que de déterminer directement le travail  $W$  des forces de pression qui s'appliquent sur l'air entrant dans le récipient, il est plus simple de considérer le travail  $(-W)$  des forces de pression qui s'appliquent sur le reste de l'atmosphère (action et réaction) ; le reste de l'atmosphère a un volume qui s'accroît de  $V_0$  à pression constante  $P_0$ , lors de l'expérience, d'où :

$$-W = -P_0 V_0.$$

On en déduit :  $\Delta U = nC_{v,m}(T_1 - T_0) = P_0 V_0$ ,

soit  $n \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) = nRT_0$ , d'où  $T_1 = \gamma T_0$ .

La variation d'énergie  $\Delta U$  s'écrit alors :

$$\Delta U = P_0 V_0 = nRT_0 = P_0 V_1 \frac{T_0}{T_1}, \text{ soit } \Delta U = \frac{P_0 V_1}{\gamma}.$$

Application numérique :  $T_1 = 410,2 \text{ K}$  ;  $\Delta U = 0,36 \text{ kJ}$ .

**Remarque :** Bien que la transformation des  $n$  moles soit adiabatique, nous ne pouvons en aucun cas écrire  $PV^\gamma = \text{cte}$  ; en effet, la transformation du système n'est pas une suite d'états d'équilibres internes ( $P$  n'est pas définie au cours de l'évolution).

11

1) En reprenant un raisonnement analogue à celui de la détente de Joule-Thomson le premier principe conduit, pour une masse  $dm = Mdn$  de gaz qui passe de l'abscisse 0 à l'abscisse  $x$  (en n'oubliant pas l'énergie cinétique) :

$$dn \left[ U(x) + \frac{1}{2} Mv^2(x) \right] - dn \left[ U(0) + \frac{1}{2} Mv^2(0) \right] = \delta W + \delta Q,$$

avec  $\delta W = +P(0) |dnMu(0)| - P(x) |dnMu(x)|$ .

En introduisant l'enthalpie molaire :

$$H = U + MPu,$$

nous obtenons, pour une mole ( $dn = 1$ ) :

$$\left[ H(x) + \frac{1}{2} Mv^2(x) \right] - \left[ H(0) + \frac{1}{2} Mv^2(0) \right] = Q(x).$$

2) Lorsqu'une mole de gaz subit une transformation lente adiabatique élémentaire, il vient :

$$dH = d(H + MPu) = (\delta Q - MPdu) + M(Pdu + u dP),$$

soit, puisque  $dQ = 0$  :

$$dH = Mu dP.$$

Et nous retrouvons bien la relation proposée pour l'unité de masse de gaz :

$$\frac{1}{2} v^2(x) - \frac{1}{2} v^2(0) = - \int_{P_0}^{P(x)} u dP.$$

3) Pour un gaz parfait subissant une transformation lente adiabatique, les paramètres du gaz étant connus à chaque instant :

$$Pu^\gamma = \text{cte} = P_0 u_0^\gamma,$$

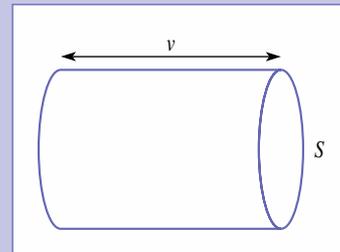
$$\text{d'où } \int_{P_0}^{P_1} u dP = u_0 (P_0)^\gamma \int_{P_0}^{P_1} P^{-\frac{1}{\gamma}} dP = \frac{\gamma}{\gamma-1} P_0 u_0 \left( a^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right).$$

$$\text{Sachant que } P_0 u_0 = \frac{RT_0}{M}, \text{ on en déduit } v_1^2 = v_0^2 - \frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{RT_0}{M} \left( a^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right).$$

4) Application numérique :  $v_1 = 157 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

De  $P_1 u_1^\gamma = P_0 u_0^\gamma$ , nous tirons  $u_1 = 0,54 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , et  $P_1 u_1 = \frac{RT_1}{M}$  conduit à  $T_1 = 285 \text{ K}$ .

5) a) La masse  $D$ , qui traverse une section  $S$  pendant l'unité de temps, se trouve avant la traversée dans un cylindre d'aire  $S$  et de longueur  $v$ .



Sachant que la masse volumique du gaz est égale à  $\frac{1}{u}$ , nous en déduisons :

$$D = \frac{1}{u} v S.$$

Sachant qu'en régime permanent,  $D$  est constant, indépendant de  $x$  (si ce n'était pas le cas, il y aurait accumulation de gaz en un point), nous obtenons donc, en prenant la différentielle logarithmique du débit  $D$  :

$$\frac{dS}{S} + \frac{dv}{v} - \frac{du}{u} = 0.$$

b) Calculons de même les différentielles :

• de  $Pu^\gamma = \text{cte}$ , soit  $\frac{dP}{P} + \gamma \frac{du}{u} = 0$  (différentielle logarithmique) ;

• de l'expression obtenue question 2), soit  $v dv = -u dP$ .

Nous en déduisons :

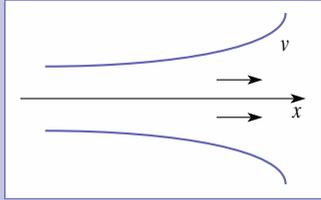
$$\frac{du}{u} = - \frac{1}{\gamma} \frac{dP}{P} = + v dv \frac{1}{\gamma P u} = + v dv \frac{M}{\gamma R T} = \frac{v dv}{c^2},$$

# Corrigés

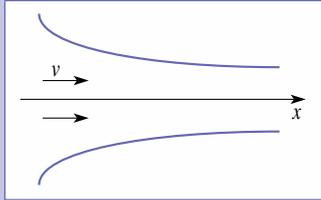
d'où : 
$$\frac{dS}{S} + (1 - m^2) \frac{dv}{v} = 0.$$

**b)** Par suite, si l'on veut que la vitesse du gaz augmente avec  $x$  dans la tuyère ( $dv > 0$ ), il faut prendre :

- une tuyère divergente pour un écoulement supersonique :  
 $v > c$ ,  $m > 1$ ,  $dS > 0$ ,  $S$  doit croître ;



- une tuyère convergente pour un écoulement subsonique :  
 $v < c$ ,  $m < 1$ ,  $dS < 0$ ,  $S$  doit décroître.



**12**

**1)** En l'absence de courant gazeux, effectuons un bilan énergétique entre deux instants voisins  $t$  et  $t + dt$  :

$$dH = \delta Q_p = C dT = -k(T - T_0) dt, \text{ soit } \frac{dT}{dt} = -\frac{k}{C} T + \frac{k}{C} T_0.$$

En intégrant cette relation, nous obtenons, compte tenu des conditions initiales au moment où l'on coupe le courant gazeux ( $T = T_2$  à  $t = 0$ ) :

$$T = T_0 + (T_2 - T_0) e^{-\frac{k}{C} t}.$$

**2)** En présence du courant, le bilan énergétique s'écrit maintenant (en supposant que le gaz sorte à la température  $T$  du calorimètre) :

$$\Delta H = Q_p = C dT + D c_p (T - T_1) dt = -k(T - T_0) dt.$$

En régime stationnaire, la température du calorimètre se stabilise à la valeur  $T_2$  ( $dT = 0$ ), d'où :

$$D c_p (T_2 - T_1) dt = -k(T_2 - T_0) dt.$$

Nous en déduisons :

$$c_p = \frac{k(T_2 - T_0)}{D(T_1 - T_2)}.$$

**3) Application numérique** (attention aux unités) :

$$k = \frac{C}{t} \ln \left( \frac{T_2 - T_0}{T_2 - \Delta T - T_0} \right) = 0,83 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1},$$

d'où  $c_p = 0,479 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , soit  $479 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**13**

**1)** Le gaz subit une transformation lente : à chaque instant il est dans un état de quasi-équilibre thermodynamique interne ; il vient :

$$\delta W = -P dV.$$

- Le gaz est parfait :  $dU = n C_{V,m} dT$ .

- $\delta Q = 0$ , puisque toutes les parois sont athermanes.

Un bilan énergétique entre deux états intermédiaires voisins conduit à  $dU = \delta W$ , soit  $n C_{V,m} dT = -P dV$ .

Or  $V = n \frac{RT}{P}$ , soit  $\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$  (en exprimant  $d(\ln V)$ ).

Ainsi  $n C_{V,m} dT = -P V \frac{dT}{T} + V dP$ , soit :

$$C_{V,m} \frac{dT}{T} = -R \frac{dT}{T} + R \frac{dP}{P}$$

et finalement, en tenant compte de la relation de Mayer ( $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ ) :

$$0 = \gamma \frac{dT}{T} + (1 - \gamma) \frac{dP}{P}, \text{ avec } \gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \text{cte}.$$

En intégrant :  $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$ .

Remarque :

Il faut bien noter que cette relation suppose :

- que la transformation est lente afin que  $T$  et  $P$  soient définis à chaque instant et uniformes ;
- que le gaz est parfait ;
- qu'il subit une transformation adiabatique ;
- que  $\gamma$  (donc  $C_{P,m}$  et  $C_{V,m}$ ) est constant. Cette dernière hypothèse est valable à condition que l'intervalle de température « balayé » par le gaz ne soit pas trop important (quelques dizaines de K).

**2)** L'utilisation de l'équation d'état permet d'obtenir les relations :

$$\left. \begin{array}{l} PV^\gamma = \text{cte} \\ \text{et } PV^{\gamma-1} = \text{cte} \end{array} \right\} \text{ valables à chaque instant de l'évolution.}$$

Entre l'état initial et l'état final on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_0 V_0^\gamma = P_1 V_1^\gamma \\ T_0 V_0^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \\ T_0^\gamma P_0^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} \end{array} \right.$$

Ces relations – dites lois de Laplace – sont très intéressantes à utiliser ainsi qu'on le verra dans de nombreux exercices de ce chapitre et des suivants. Il ne faut cependant pas perdre de vue les conditions d'application de ces lois (cf. l'exercice suivant).

**3) a)** On a vu  $\delta W = -P dV$ , soit :

$$\delta W = -\text{cte} \frac{dV}{V^\gamma} \text{ en utilisant le 2).}$$

$$W = -\int_{V_0}^{V_1} \text{cte} \frac{dV}{V^\gamma} = -\text{cte} \left| \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right|_{V_0}^{V_1}$$

$$W = \frac{\text{cte}}{\gamma-1} (V_1^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma})$$

or,  $\text{cte} = P_0 V_0^\gamma = P_1 V_1^{1-\gamma}$  et on obtient :

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_0 V_0}{\gamma-1}.$$

**b)** Puisque  $\Delta U = W + Q$  et que  $Q = 0$ ,  $W = \Delta U$ .

Or, pour un gaz parfait de capacités thermiques constantes :

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T = n \frac{R}{\gamma-1} \Delta T.$$

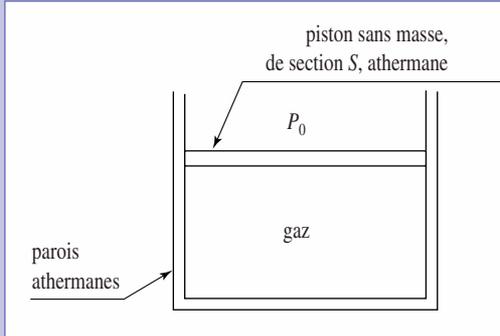
Soit ici avec  $n = 1 \text{ mol}$  :  $\Delta U = \frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_0)$  et comme  $RT_1 = P_1 V_1$  et  $RT_0 = P_0 V_0$ , on retrouve effectivement :

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_0 V_0}{\gamma-1}.$$

14) 1) Soit un récipient adiabatique surmonté d'un piston (section  $S$ ) sans masse (également adiabatique) contenant le gaz supposé parfait. La pression extérieure est  $P_0$ .

**Transformation idéale**

On ajoute des masses  $m_i$  (faibles) sur le piston (jusqu'à une masse finale  $M$  telle que  $P_f = P_0 + \frac{Mg}{S}$ ) en attendant l'état d'équilibre thermodynamique interne entre chacune de ces opérations : la transformation est adiabatique idéale.

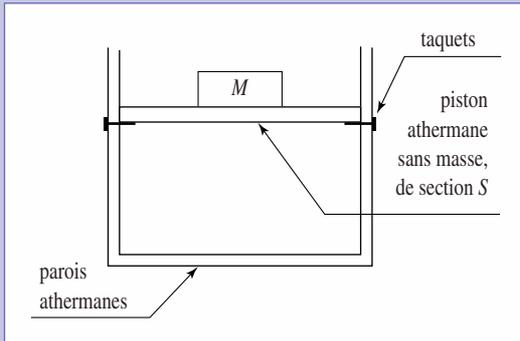


**Transformation réelle**

La masse  $M$  (telle que  $P_f = P_0 + \frac{Mg}{S}$ ) est placée sur le piston, bloqué par deux taquets. On retire les taquets : la masse  $M$  et le piston oscillent et finissent par s'arrêter à cause des frottements qu'on suppose uniquement d'origines internes dues au gaz (viscosité) ; on suppose qu'il n'y a aucun frottement entre le piston et les parois.

La masse du piston étant nulle, on a bien :

$$P_{\text{ext}} = P_f = P_0 + \frac{Mg}{S}.$$



2) Le gaz étant parfait, on a :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = P_f \frac{V_i}{T_i} = P_f \frac{V_r}{T_r}, \text{ d'où } \frac{V_r}{V_i} = \frac{T_r}{T_i}.$$

3) Pour la transformation idéale :

$$P_0 V_0^\gamma = P_f V_i^\gamma \text{ et } P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma = P_f^{1-\gamma} T_i^\gamma$$

d'où  $V_i = V_0 x^{-\frac{1}{\gamma}}$  et  $T_i = T_0 x^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ .

Pour la transformation réelle, on écrit que :  $\Delta U = W$ ,

avec  $W = -P_{\text{ext}}(V_r - V_0) = -P_f(V_r - V_0)$  et  $\Delta U = nC_{V,m}(T_r - T_0)$  avec  $n$ , quantité de matière, et  $C_{V,m}$ , capacité calorifique molaire du gaz.

Sachant que :

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma-1} \text{ et } P_0 V_0 = nRT_0, \text{ on obtient :}$$

$$\frac{1}{\gamma-1} \frac{P_0 V_0}{T_0} (T_r - T_0) = -P_f (V_r - V_0),$$

ou encore :  $\frac{T_r}{T_0} - 1 = -(\gamma-1)x \left( \frac{V_r}{V_0} - 1 \right)$ .

Avec :

$$\frac{T_r}{T_0} = \frac{T_r T_i}{T_i T_0} = yx^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

et  $\frac{V_r}{V_0} = \frac{V_r}{V_i} \cdot \frac{V_i}{V_0} = yx^{-\frac{1}{\gamma}}$ ,

on a ainsi :  $yx^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 = -(\gamma-1)x \left( yx^{-\frac{1}{\gamma}} - 1 \right)$

ou encore :

$$y \left\{ x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} + (\gamma-1)x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right\} = 1 + (\gamma-1)x.$$

D'où :  $y = \frac{1 + (\gamma-1)x^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{\gamma}$ .

*Remarque* : pour  $x = 1$ , on a  $y = 1$ , ce qui est normal.

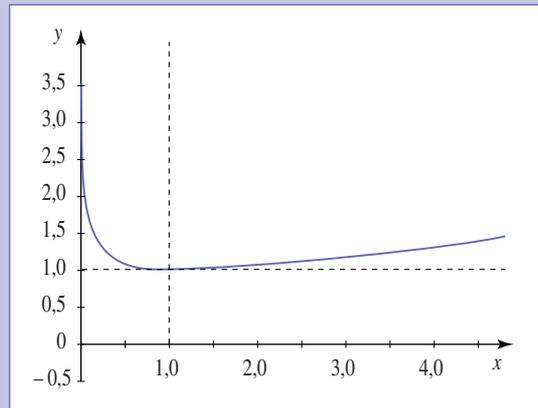
4)

x	y
0,5	1,045
1	1
2	1,055

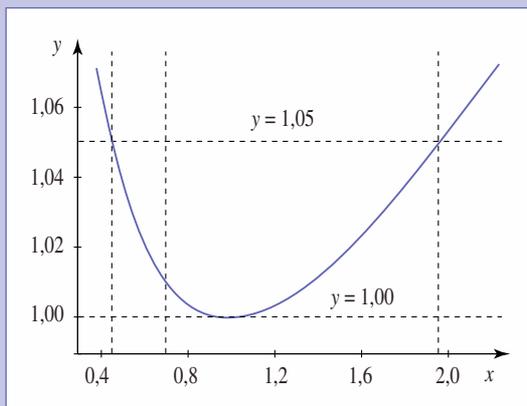
Sur les schémas ci-après, on constate que pour  $y < 1,05$ , on a :  $0,48 < x < 1,94$ .

Cela signifie que pour avoir des résultats corrects à 5 % près, il est possible de faire l'hypothèse que la transformation est lente dans les cas où :

$$\frac{P_0}{2} < P_f < 2P_0.$$



# Corrigés



15

1) Les parois étant indéformables,  $W = 0$  : il n'y a pas d'extension du système étudié {gaz-parois}, donc pas de travail de forces de pression.

Les parois étant calorifugées,  $Q = 0$ .

Ainsi, comme  $\mathcal{E}_{P, \text{ext}} = \text{cte}$  et  $\mathcal{E}_{K, \text{macro}} = \text{cte}$ ,  $\Delta\mathcal{E} = \Delta U = W + Q = 0$  et la détente est effectivement isoénergétique.

2) Un G.P. monoatomique est un gaz dont les particules sont sans interaction,  $\mathcal{E}_{P, \text{int}} = 0$ , et dont l'énergie cinétique microscopique est uniquement de translation :

$$\mathcal{E}_{K, \text{micro}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^{*2} = \frac{N}{2} m u^2,$$

où  $u$  est la vitesse quadratique moyenne.

$$\text{Or } U = \mathcal{E}_{P, \text{int}} + \mathcal{E}_{K, \text{micro}} = \frac{1}{2} m N u^2.$$

D'autre part la température cinétique d'un G.P. monoatomique vaut, par définition :

$$T = \frac{m u^2}{3k_B}, \text{ soit } U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T.$$

Donc  $U$  ne dépend que de  $T$  et comme ici  $\Delta U = 0$  alors  $\Delta T = T_f - T_0 = 0$  et  $T_f = T_0$ .

3) a) Le résultat du 1) est valable quelle que soit la nature du gaz.

$$\text{Soit } U_{\text{final}} = C_{V, m} T_f - \frac{a}{V_{\text{final}}} + U_0$$

$$\text{et } U_{\text{initial}} = C_{V, m} T_0 - \frac{a}{V_{\text{initial}}} + U_0.$$

$$\Delta U = 0, \text{ donc } C_{V, m} (T_f - T_0) = a \left( \frac{1}{2V_1} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$\text{et } a = -2V_1 C_{V, m} (T_f - T_0).$$

b) L'application numérique donne :

$$a = 0,135 \text{ Jm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \quad \left( C_{V, m} = \frac{3}{2} R \right).$$

# Deuxième principe de la thermodynamique

# 5

## Introduction

*Le premier principe nous a permis d'établir des bilans d'énergie entre différents états d'un même système ; cependant, rien n'indique si l'évolution entre deux états donnés peut effectivement avoir lieu.*

*Ainsi certaines transformations, qui n'ont aucune chance de se produire dans la réalité, ont un bilan énergétique en accord avec le premier principe.*

*Nous sommes donc amenés à introduire, sous forme de principe, un critère d'évolution des systèmes réels.*

*Nous nous limiterons à des systèmes fermés, sans réaction chimique.*

## O B J E C T I F S

- Mise en évidence de la nécessité d'un critère d'évolution.
- Deuxième principe de la thermodynamique. Entropie.
- Définition de l'entropie.
- Applications du deuxième principe.
- Définition statistique de l'entropie.
- Troisième principe de la thermodynamique.

## P R É R E Q U I S

- Gaz parfait.
- Premier principe de la thermodynamique.

## Évolution d'un système isolé. Irréversibilité

Un système isolé est un système fermé, c'est-à-dire n'échangeant pas de matière avec l'extérieur, pour lequel il n'y a pas de transfert énergétique thermique, mécanique, etc., avec l'extérieur.

Mettons en évidence, sur deux exemples simples, l'évolution d'un système isolé et l'impossibilité de certaines transformations.

Dans les deux cas qui suivent, le système est constitué de deux parties initialement à l'équilibre thermodynamique interne.

La suppression d'une contrainte, thermique dans le premier cas, mécanique dans le second, lui permet d'évoluer vers un nouvel état d'équilibre thermodynamique interne.

Les deux parties du système sont alors **couplées** car elles échangent une grandeur extensive.

### 1.1. Transfert thermique

Considérons un système ( $S$ ) constitué de deux corps (1) et (2) isolés du milieu extérieur.

Soient  $T_1$  et  $T_2$  les températures initiales respectives de ces corps. Supposons  $T_1 > T_2$ .

Si la paroi qui sépare les deux corps est athermane, ce système n'évolue pas. (doc. 1a).

Remplaçons cette paroi par une paroi diathermane. Nous supprimons ainsi une contrainte : un transfert thermique est possible entre les corps (1) et (2).

Expérimentalement, un transfert thermique s'établit entre les deux corps, du corps (1) le plus « chaud » vers le corps (2) le plus froid (doc. 1b).

Après un intervalle de temps suffisamment grand, le transfert thermique cesse : un nouvel état d'équilibre s'est établi. Il correspond à l'égalité des températures des deux corps : l'agitation thermique est uniforme sur les deux corps (doc. 1c).

### Quelles relations pouvons-nous écrire ?

L'énergie interne totale  $U$  n'a pas varié, puisque l'ensemble est isolé du milieu extérieur :  $W = 0$ ,  $Q = 0$  pour le système ( $S$ ) :  $\Delta U = 0$ .

En introduisant les énergies internes de (1) et (2) :  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ .

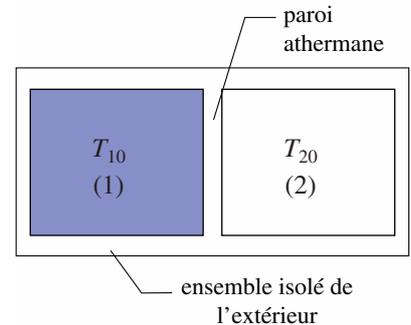
Ceci conduit à l'égalité  $\Delta U_2 = Q_2 = -\Delta U_1 = -Q_1$  entre les transferts thermiques des deux corps.

Cette relation ne nous indique ni les signes de  $Q_1$  et de  $Q_2$  ni leur valeur. Seule l'expérience indique le sens de cet échange et l'égalité des températures finales.

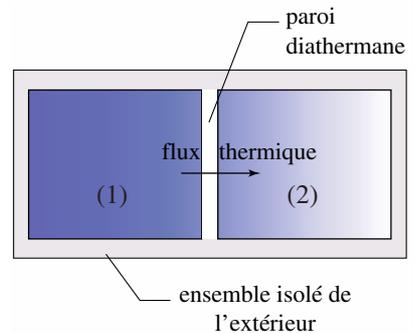
Ainsi le premier principe n'interdit pas que  $Q_2 < 0$  : le corps (2), le plus froid, fournirait de la chaleur au corps (1) et ainsi il verrait sa température diminuer alors que le corps (1), le plus chaud, verrait sa température augmenter. En revanche, cette évolution est physiquement inacceptable.

### 1.2. Transfert de volume

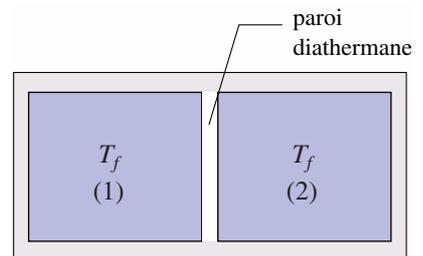
Soit un système isolé de deux compartiments séparés par une paroi mobile diathermane bloquée par une cale dans l'état initial (doc. 2a). Le système est isolé thermiquement de l'extérieur et est indéformable.



Doc. 1a. La paroi est athermane, le système n'évolue pas.



Doc. 1b. La paroi est diathermane, un transfert thermique s'établit du corps le plus chaud vers le corps le plus froid.



Doc. 1c. Un équilibre s'établit lorsque les températures des deux compartiments sont égales.

- Les deux compartiments sont remplis avec la même quantité de matière du même gaz parfait ;
- les deux gaz ont la même température ;
- ils occupent, dans l'état initial, des volumes différents à des pressions différentes.

Initialement, les deux gaz sont à l'équilibre thermodynamique interne. Une contrainte (les cales) empêche tout transfert de volume d'un compartiment vers l'autre.

Lorsque nous libérons la paroi, nous supprimons une contrainte : le transfert de volume d'un compartiment à l'autre est possible.

Expérimentalement, la paroi se déplace vers le compartiment de plus grand volume puis elle peut osciller avec une amplitude de moins en moins importante (doc. 2b) jusqu'à s'immobiliser (doc. 2c). L'amortissement provient en particulier des frottements fluides internes aux gaz.

Un état d'équilibre s'établit. Il correspond à l'égalité des pressions et des températures de part et d'autre de la paroi. Vu que dans l'expérience choisie, les compartiments comprennent la même quantité de matière, les deux volumes finaux sont identiques.

Comme dans l'expérience précédente, l'application du premier principe ne donne aucun renseignement sur l'évolution du volume des compartiments.

Une transformation qui partirait de l'état final, sans intervention extérieure, et qui s'accompagnerait d'une augmentation de l'amplitude des oscillations du piston serait compatible avec le premier principe mais tout à fait inacceptable d'un point de vue physique.

### 1.3. Conclusions

Dans ces deux expériences, la suppression d'une contrainte thermique ou mécanique place un système dans un état hors équilibre. Après un temps « infini », le système atteint un nouvel état d'équilibre.

Le système ne reviendra jamais dans son état initial. La transformation est dite **irréversible**.

Le premier principe ne donne aucun renseignement sur le sens d'évolution du système ni sur l'état final du système. Rien n'interdit un état final physiquement aberrant.

### 1.4. Inversion du temps : réversibilité et irréversibilité

Reprenons la première expérience.

Entre deux instants successifs  $t$  et  $t + dt$ , un transfert thermique  $\delta Q = Pd t$  s'effectue du corps (1) le plus chaud vers le corps (2). Comme  $dU_2 = -dU_1 = \delta Q$ ,

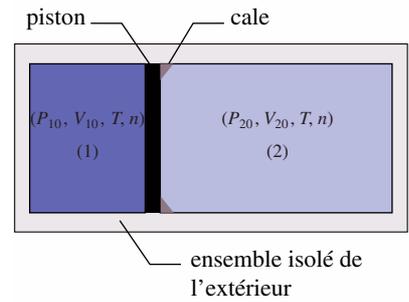
$$\frac{dU_2}{dt} = -\frac{dU_1}{dt} = P \text{ qui est du signe de } T_1 - T_2.$$

Si nous inversons le sens du temps, c'est-à-dire si nous changeons  $t$  en  $t' = -t$ ,

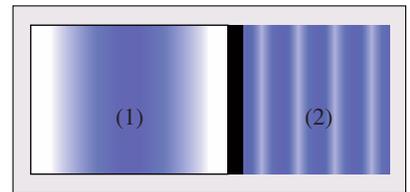
$$\frac{dU_1}{dt'} = -\frac{dU_1}{dt} = P.$$

La nouvelle équation d'évolution de  $U_1(t')$  :  $\frac{dU_1}{dt'} = P$ , n'est pas identique à

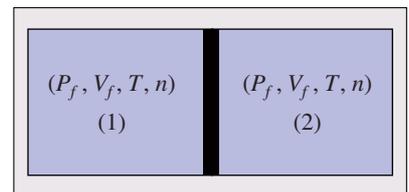
l'équation initiale  $\frac{dU_1}{dt} = -P$ . Elle sous-entend que le transfert thermique a lieu du corps le plus froid vers le corps le plus chaud quand  $t'$  croît.



**Doc. 2a.** Initialement, le piston est bloqué. Les températures et quantité de matière sont égales dans les compartiments.



**Doc. 2b.** Le piston libéré, oscille.



**Doc. 2c.** Le système atteint un état d'équilibre où les volumes et les pressions sont identiques dans les deux compartiments.

La loi d'évolution de ce système n'est pas invariante par inversion du temps. Une transformation de ce type est dite irréversible. Inversement une transformation est réversible si elle est invariante par inversion du temps.

Malheureusement, ce critère nécessite l'intervention du paramètre temps dans les équations. Ce paramètre n'apparaît pas dans les principes de la thermodynamique. Nous allons donc formuler une deuxième définition de la réversibilité.

**Soit un système ( $S$ ) isolé subissant une transformation entre deux états (1) et (2) quelconques. Cette transformation est dite réversible si une modification infinitésimale des paramètres du système dans l'état (2) ramène le système dans l'état (1).**

Le fait que le système soit isolé, c'est-à-dire couplé avec aucun élément extérieur, est fondamental.

Si un système ( $S_0$ ) n'est pas isolé, il est nécessaire d'inclure l'ensemble des systèmes couplés avec ( $S_0$ ) dans le système ( $S$ ) pour utiliser la définition de la réversibilité que nous avons donnée.

Voyons dans l'Application 1 l'analyse de l'irréversibilité dans un phénomène oscillant.

# Application 1

## Oscillation d'un circuit $R, L, C$

Considérons l'exemple d'un circuit constitué d'une bobine de coefficient d'auto-inductance  $L$ , d'un condensateur de capacité  $C$  et de conducteurs ohmiques. La résistance totale du circuit est notée  $R$  (doc. 3).

1) Rappeler l'équation différentielle vérifiée par l'intensité  $i(t)$  traversant le circuit.

2) Posons  $t' = -t$ .

a) Quelle équation différentielle est vérifiée par la fonction  $i(t')$ ? Que peut-on en déduire?

b) Quel élément du circuit est la cause de ce phénomène?

1) Le cours d'électrocinétique nous donne les résultats suivants :  $u_L = L \frac{di}{dt}$ ,  $u_R = Ri$  et  $q = Cu_C$  soit :

$$i = C \frac{du_C}{dt}.$$

En utilisant la loi des mailles  $u_L + u_R + u_C = 0$  après l'avoir dérivée par rapport au temps :

$$L \frac{d^2i}{dt^2} + R \frac{di}{dt} + \frac{i}{C} = 0.$$

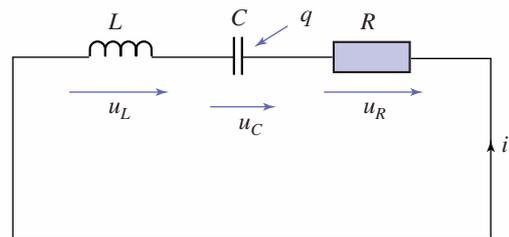
2)a) Avec  $t' = -t$ ,  $\frac{di}{dt'} = -\frac{di}{dt}$  et  $\frac{d^2i}{dt'^2} = \frac{d^2i}{dt^2}$  soit :

$$L \frac{d^2i}{dt'^2} - R \frac{di}{dt'} + \frac{i}{C} = 0.$$

Nous remarquons que cette équation est différente de celle vérifiée par  $i(t)$ . L'évolution du système est irréversible.

b) Le terme non invariant en changeant  $t$  en  $t'$  est  $R \frac{di}{dt}$ .

La résistance électrique du circuit est la cause d'irréversibilité.



Doc. 3. Circuit  $R, L, C$ .

## 2 Deuxième principe de la thermodynamique

Nous avons remarqué, dans § 1.4., l'absence d'une fonction permettant de trouver le sens d'évolution d'un système isolé pour lequel on supprime une contrainte.

La notion d'énergie potentielle a été introduite en mécanique en particulier pour rechercher les positions d'équilibre d'un système.

Par analogie, nous allons définir une nouvelle fonction des paramètres du système étudié qui fournit un critère déterminant l'équilibre thermodynamique, l'entropie dont les propriétés sont énoncées dans le deuxième principe de la thermodynamique.

### 2.1. Énoncé

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

- l'entropie d'un système *isolé croît jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre*. Elle est alors maximale ;
- l'entropie d'un système est une *grandeur extensive*.

### 2.2. Commentaires

Chacun des termes en italique de cet énoncé appelle des commentaires très importants.

• L'entropie est, comme l'énergie interne ou l'enthalpie, une **fonction d'état** : pour un système à l'équilibre thermodynamique interne, elle est définie par un petit nombre de paramètres (paramètres d'état) et sa variation est indépendante du chemin suivi lors de l'évolution :

$$\Delta S_{\text{Système}} = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}.$$

• **Isolé** : le second principe ne donne pas de renseignement sur un système en contact avec l'extérieur, l'entropie d'un tel système peut décroître lors d'une transformation quelconque.

• L'entropie d'un système isolé n'est pas, contrairement à l'énergie de ce système, une grandeur conservative, c'est une fonction **croissante** du temps.

Il y a **création d'entropie**, ce qui traduit le sens d'évolution temporelle du système.

Nous noterons  $\Delta S_{\text{système isolé}} = \mathcal{P}_{\text{créée}} > 0$ .

• L'entropie est, comme l'énergie interne et l'enthalpie, une **grandeur extensive** donc pour deux systèmes  $S_1$  et  $S_2$  disjoints :

$$S(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = S(\Sigma_1) + S(\Sigma_2).$$

Le second principe ne donne aucune indication sur la durée de la transformation.

Les lois permettant d'étudier les transferts thermiques (*cf.* la seconde année) permettent, par exemple, de déterminer l'évolution de systèmes dans le cas où seuls les transferts thermiques interviennent.

Ces lois, qui ne sont pas invariantes par inversion du temps, indiquent l'irréversibilité de ces phénomènes.

### 2.3. Exemple de critère d'évolution pour un système isolé

Prenons un exemple dérivé de ceux du § 1.

Soient deux compartiments séparés par une paroi mobile diathermane bloquée par une cale dans l'état initial. L'ensemble est isolé thermiquement de l'extérieur et est indéformable :

- les deux compartiments sont remplis avec le même gaz assimilé à un gaz parfait ;
- les quantités de matière des deux gaz sont identiques ;
- les deux gaz ont des températures différentes  $T_{10}$  et  $T_{20}$  ;
- ils occupent dans l'état initial des volumes  $V_{10}$  et  $V_{20}$  ;
- le système étudié comprend les gaz et la paroi dont on négligera l'énergie et l'entropie.

L'application du premier principe au système entre le début et la fin de l'évolution donne  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ , soit :

$$nC_{V,m}((T_1 - T_{10}) + (T_2 - T_{20})) = 0 \quad \text{ou encore} \quad T_1 + T_2 = T_{10} + T_{20}.$$

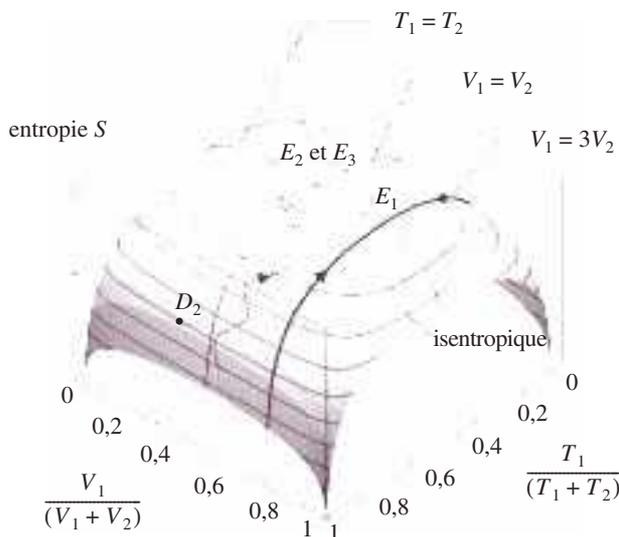
La conservation du volume conduit à  $V_1 + V_2 = V_{10} + V_{20}$ .

Le système est donc complètement déterminé par les paramètres  $T_1$  et  $V_1$ . L'entropie du système peut alors être calculée à partir de données thermodynamiques relatives au gaz étudié (cf. le § 3.2).

Nous allons montrer sur trois cas particuliers comment le tracé de la surface  $S(T_1, V_1)$  du système complet permet de prévoir l'évolution du système :

- 1) Le piston reste fixe et le transfert thermique est lent si bien que les deux gaz sont toujours à l'équilibre thermodynamique interne.
- 2) Le piston est mobile et se déplace très rapidement.
- 3) Le piston est mobile et se déplace suffisamment lentement pour que les deux gaz soient toujours à l'équilibre thermodynamique interne.

Le premier cas correspond à la suppression de la seule contrainte thermique et les deux autres à la suppression des deux contraintes mécanique et thermique. Quelle est l'évolution du système dans les trois cas ? Nous avons tracé sur le document 4 l'entropie  $S(T_1, V_1)$  du système des deux gaz.



◀ **Doc. 4.** Tracé de l'entropie du système des deux gaz en fonction du volume  $V_1$  et de la température  $T_1$  du gaz du compartiment 1.

1) À chaque instant nous pouvons définir la température des gaz et donc utiliser la surface tracée pour visualiser l'évolution du système. Si nous prenons initialement  $V_{10} = 3V_{20}$  cette condition reste vérifiée au cours du temps et le système évolue sur la courbe bleue continue  $\frac{V_1}{V_1 + V_2} = 0,75$ .

Nous remarquons que cette courbe passe par un maximum pour  $T_1 = T_2$ . D'après le second principe, le système va évoluer vers ce point qui est la valeur d'équilibre des températures. Ce résultat correspond à ce que nous attendions au premier paragraphe.

2) Nous ne pouvons pas définir de température au cours de la transformation (piston très rapide). L'évolution ne se représente que par deux points : l'état initial  $D_2$  et l'état final  $E_2$  qui correspond au maximum de  $S$  :

$$V_1 = V_2 = \frac{V_{10} + V_{20}}{2} \quad \text{et} \quad T_1 = T_2 = \frac{T_{10} + T_{20}}{2}.$$

Ceci est conforme au résultat du § 1.2.

3) Ici nous pouvons définir la température des gaz. L'entropie est donnée par la surface tracée. La seule condition d'évolution est que  $S$  est une fonction croissante du temps (courbe bleue en pointillés). L'état d'équilibre correspond au maximum de  $S$ ,  $E_3 = E_2$  conforme au résultat du § 1.2.

En conclusion, si toutes les contraintes d'évolution d'un système sont levées, il évoluera vers le maximum de son entropie. Si une partie seulement des contraintes d'évolution est levée, il évoluera vers un maximum d'entropie compatible avec les contraintes restantes.

## 3 La fonction entropie

### 3.1. Entropie et variables d'état

Considérons un système fermé, monophasé, décrit par l'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ .

L'état de ce système est défini par deux paramètres,  $T$  et  $V$  par exemple. Cependant, un de ces paramètres est intensif et l'autre extensif. Nous avons à notre disposition un autre paramètre extensif, l'énergie interne  $U(T, V)$ . Des arguments mathématiques permettent d'affirmer que l'état d'un fluide à l'équilibre thermodynamique peut aussi être entièrement déterminé par ses paramètres  $U$  et  $V$  (le choix des paramètres n'étant pas unique).

#### 3.1.1. Température thermodynamique

Dans le cas de systèmes fermés régis par une équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ , l'entropie est une fonction des deux paramètres  $U$  et  $V$ . Nous pouvons écrire  $S(U, V)$ .

La variation de  $S$  lors d'une modification infinitésimale de  $V$  et de  $U$  s'écrit sous la forme différentielle :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \quad \text{différentielle totale de } S.$$

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{a les propriétés d'une température (cf. l'Application 2).}$$

Nous l'appellerons température thermodynamique notée  $T_{\text{Thermo}}$ .

Nous admettons que cette température peut être identifiée à la température absolue (température du gaz parfait) et par la suite nous écrirons  $T$  sans distinction.

**Température thermodynamique :**

$$\frac{1}{T_{\text{thermo}}} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{et} \quad T_{\text{thermo}} = T_{\text{absolue}} = T.$$

**Cette définition impose l'unité de la fonction entropie,  $S$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .**

### 3.1.2. Pression thermodynamique

Nous avons identifié la température à la première dérivée partielle de la différentielle de l'entropie :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV.$$

La seconde dérivée partielle s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ , soit en  $\text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ . Elle est donc homogène au rapport d'une pression par une température.

Nous définissons la pression thermodynamique par :

$$\frac{P_{\text{thermo}}}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U.$$

Nous admettons que cette nouvelle pression s'identifie avec la pression que nous avons utilisée jusqu'à présent et nous la noterons  $P$ .

**Pression thermodynamique :**

$$\frac{P_{\text{thermo}}}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad \text{et} \quad P_{\text{thermo}} = P.$$

### 3.1.3. Identité thermodynamique

Remarquons que de plus :

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP.$$

Nous pouvons regrouper ces résultats dans une relation appelée identité thermodynamique valable pour un système fermé régi par une équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ .

**L'identité thermodynamique lie les différentielles de l'énergie interne  $U$  et de l'entropie  $S$ . Pour un système fermé régi par une équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ , elle a pour expression :**

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad \text{ou encore} \quad dU = TdS - PdV.$$

**De même, la différentielle de l'enthalpie s'écrit :**

$$dH = TdS + VdP.$$

#### Remarque

*Ces relations ne sont pas des équations de bilan mais des relations mathématiques entre les différentielles de  $U$ ,  $V$  et  $S$ . Elles n'introduisent pas de critère d'évolution.*

# Application 2

## Entropie et évolution d'un système thermodynamique

Soient deux systèmes fermés (1) et (2) séparés par une paroi. L'ensemble est indéformable et isolé thermiquement de l'extérieur. On suppose qu'au cours de leur évolution ces systèmes restent au voisinage de l'équilibre thermodynamique interne. Deux contraintes sont envisagées : paroi athermane, paroi fixe.

1) Donner l'expression de la différentielle de l'entropie d'ensemble des deux systèmes en fonction de  $dU_1$ , de  $dV_1$ , des températures  $T_1$  et  $T_2$  et des pressions  $P_1$  et  $P_2$ .

2) La paroi est fixe et diathermane (suppression de la contrainte sur l'échange thermique). Dédurre du deuxième principe le sens de l'échange thermique et la relation entre les températures à l'équilibre.

3) La paroi est mobile et diathermane (suppression des deux contraintes). Dédurre du deuxième principe la relation entre les températures et entre les pressions des compartiments à l'équilibre.

1) L'identité thermodynamique nous donne pour chacun des systèmes :

$$dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 \quad \text{et} \quad dS_2 = \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2.$$

$S$  est une fonction extensive donc :

$$S_{\text{ensemble}} = S_1 + S_2 \quad \text{et}$$

$$dS_{\text{ensemble}} = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2.$$

Appliquons le premier principe à l'ensemble pour une transformation élémentaire.

L'ensemble est isolé donc :

Premier principe :

$$dU_{\text{total}} = \delta W + \delta Q = 0 \quad \text{soit} \quad dU_1 + dU_2 = 0.$$

Le volume total est constant soit  $dV_1 + dV_2 = 0$ .

Donc :

$$dS_{\text{ensemble}} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1.$$

2) La contrainte de volume est maintenue soit :

$$dV_1 = 0 \quad \text{et} \quad dS_{\text{ensemble}} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1.$$

Deuxième principe :

Il donne la variation d'entropie de l'ensemble  $dS_{\text{ensemble}} \geq 0$  (évolution d'un système isolé).

De même :  $dU_1 = \delta Q_1$  car il n'y a pas d'échange de travail.

Nous remarquons donc que :

- si  $T_1 > T_2$   $\delta Q_1 < 0$  : l'échange thermique s'effectue de (1) vers (2) ;
- si  $T_1 < T_2$   $\delta Q_1 > 0$  : l'échange thermique s'effectue de (2) vers (1) ;
- si  $T_1 = T_2$   $dS_{\text{ensemble}} = 0$  : l'ensemble est à l'équilibre thermodynamique.

Ces résultats correspondent à l'observation :

- les échanges thermiques vont du corps chaud (température la plus élevée) vers le corps froid (température la plus faible) ;
- à l'équilibre thermique les températures sont égales.

3) Les systèmes (1) et (2) peuvent échanger de l'énergie et du volume. À l'équilibre, l'entropie de l'ensemble est maximale car il est isolé. Ceci se traduit par la nullité des termes  $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$  et  $\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}$ .

À l'équilibre :  $T_1 = T_2$  et  $P_1 = P_2$ .

Le deuxième principe permet donc de retrouver les résultats des évolutions des deux systèmes étudiés au premier paragraphe.

## 3.2. Entropie du gaz parfait

### 3.2.1. Expressions différentielles de l'entropie. Variation d'entropie

En partant de l'identité thermodynamique, de l'équation d'état et de l'expression de l'énergie interne du gaz parfait, nous obtenons les expressions différentielles de l'entropie pour le modèle du gaz parfait.

$$dS = nR \left( \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) = n \left( C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right) \quad (1)$$

$$dS = nR \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) = n \left( C_{P,m} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right) \quad (2)$$

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \left( \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right) = n \left( C_{V,m} \frac{dP}{P} + C_{P,m} \frac{dV}{V} \right) \quad (3)$$

Ces expressions doivent pouvoir être retrouvées rapidement (cf. Application 3). Elles sont utilisables pour calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait évoluant de manière quelconque entre un état initial et un état final d'équilibre puisque  $S$  est une fonction d'état.

Supposons  $\gamma$  constant dans le domaine de température étudié : par intégration, nous obtenons les expressions suivantes de l'entropie :

$$\begin{aligned} S(V, T) &= n \frac{R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(V_0, T_0) \\ &= n C_{V,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(V_0, T_0) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} S(P, T) &= n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0) \\ &= n C_{P,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} S(P, V) &= n \frac{R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(P_0, V_0) \\ &= n C_{V,m} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + n C_{P,m} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(P_0, V_0) \end{aligned} \quad (3)$$

si  $\gamma$  est indépendant de la température.

## Application 3

### Entropie du gaz parfait

1) En appliquant l'identité thermodynamique à un système constitué de  $n$  moles de gaz parfait, exprimer la différentielle  $dS$  en fonction des couples de différentielles  $(dV, dT)$ ,  $(dP, dT)$  et  $(dP, dV)$ .

On introduira le coefficient  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$  (cf. chapitre 4 § 6.4).

2) En déduire l'expression de  $S$  en fonction des couples de paramètres  $(V, T)$ ,  $(P, T)$  et  $(P, V)$  dans un domaine de température où  $\gamma$  est considéré comme constant.

1) L'expression de  $dU$  pour un gaz parfait est  $dU = nC_{V,m}dT$  où  $n$  est le nombre de moles de gaz et  $C_{V,m}$  sa capacité thermique molaire à volume constant.

Appliquons l'identité thermodynamique à un système constitué d'une quantité de matière de  $n$  moles de gaz parfait :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = nC_{V,m} \frac{dT}{T} + \frac{P}{T}dV.$$

•  $P = \frac{nRT}{V}$  et  $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma-1}$  donc :

$$\begin{aligned} dS &= nR \left( \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \\ &= n \left( C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right) \end{aligned} \quad (1)$$

• Utilisons l'expression  $dH = TdS + VdP$ . Pour un gaz parfait,  $dH = nC_{P,m}dT = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}dT$ .

En éliminant  $V$  dans l'expression de  $dH$  :

$$\begin{aligned} dS &= nR \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) \\ &= n \left( C_{P,m} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

• Une méthode pour obtenir la troisième expression consiste à faire la différence membre à membre de  $\gamma$  fois (1) et (2) soit  $(\gamma-1)dS = nR \left( \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right)$ .

Une autre méthode consiste à éliminer  $T$  et  $dT$  dans l'expression (1).

$$PV = nRT \text{ soit } \ln T + \ln(nR) = \ln P + \ln V.$$

En différentiant,  $\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$  puis en remplaçant dans l'expression (1) :

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \left( \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right). \quad (3)$$

2) L'expression  $dS = nR \left( \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$  nous indique que :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = n \frac{R}{\gamma-1} \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = nR \frac{1}{V}.$$

• La première expression s'intègre en :

$$S(V, T) = n \frac{R}{\gamma-1} \ln(T) + F(V).$$

(Une dérivée partielle s'intègre de la même façon qu'une dérivée, la seule différence est que la constante d'intégration est ici une fonction de  $V$ .)

En dérivant cette expression par rapport à  $V$ ,  $F'(V) = n \frac{R}{V}$  qui s'intègre en  $F(V) = nR \ln(V) + \text{cte}$ . (Ici  $F(V)$  n'est fonction que d'une variable  $V$ .) Soit :

$$\begin{aligned} S(V, T) &= n \frac{R}{\gamma-1} \ln(T) + nR \ln(V) + \text{cte} \\ &= n \frac{R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(V_0, T_0) \end{aligned}$$

en introduisant la valeur de  $S$  au point  $(V_0, T_0)$ .

• De même,  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \frac{1}{T}$  et  $\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -nR \frac{1}{P}$  d'après l'expression (2).

Ce qui donne par intégration :

$$S(P, T) = n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln(T) + G(P) \text{ puis } G'(P) = -n \frac{R}{P}$$

soit :  $G(P) = -nR \ln(P) + \text{cte}$ .

D'où :

$$S(P, T) = n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0).$$

• Enfin  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \frac{1}{V}$  et  $\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = -n \frac{R}{\gamma-1} \frac{1}{P}$  d'après l'expression (3).

Ce qui donne par intégration :

$$S(P, V) = n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln(V) + K(P) \text{ puis } K'(P) = n \frac{R}{\gamma-1} \frac{1}{P}$$

soit :

$$K(P) = n \frac{R}{\gamma-1} \ln(P) + \text{cte}.$$

D'où :

$$S(P, V) = n \frac{R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(P_0, V_0).$$

### 3.2.2. Application à l'étude d'une évolution isentropique

Soient  $n$  moles de gaz parfait de capacité calorifique molaire supposée constante subissant une transformation isentropique, c'est-à-dire à entropie constante, entre deux états  $[P_1, V_1, T_1]$  et  $[P_2, V_2, T_2]$ .

La transformation est isentropique, ce qui signifie que l'entropie reste constante au cours de la transformation. Les expressions de l'entropie du gaz parfait calculées au paragraphe précédent nous conduisent à trois relations équivalentes. Utilisons la troisième expression de  $S$  :

$$\begin{aligned} n \frac{R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) + n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) + S(P_0, V_0) &= n \frac{R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_2}{P_0}\right) + n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_2}{V_0}\right) \\ &\quad + S(P_0, V_0) \end{aligned} \quad (3)$$

Après simplification, elle peut se mettre sous la forme  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ .

De même, les deux autres relations peuvent se mettre sous une forme simple. Les trois expressions obtenues correspondent à la loi de Laplace.

**Loi de Laplace**

Un gaz parfait suit la loi de Laplace au cours d'une évolution isentropique où  $\gamma$  est supposé constant :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, T_1^\gamma P_1^{\gamma-1} = T_2^\gamma P_2^{\gamma-1}, P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma.$$

Ce résultat est valable pour un état intermédiaire quelconque de l'évolution, l'entropie restant constante pendant toute la transformation isentropique.

Remarques

• Il faut savoir passer rapidement d'une expression à l'autre de la loi de Laplace à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits  $PV = nRT$ . Par exemple :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \text{ et } P = \frac{nRT}{V} \text{ donnent directement } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}.$$

• Il est utile de connaître la position relative d'une isentropique et d'une isotherme dans le diagramme de Clapeyron (voir l'Application 4).

• Une évolution isentropique est un cas idéal impossible à réaliser correctement. Cependant, on peut effectuer des transformations proches d'une isentropique.

# Application 4

**Évolution isentropique et évolution isotherme**

Considérons une quantité de matière constituée de  $n$  moles de gaz parfait susceptible d'évoluer à partir d'un état d'équilibre  $E[P_0, V_0, T_0]$  soit de manière isotherme, soit de manière isentropique.

Donner une représentation graphique de ces transformations dans un diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ). Comparer les pentes de l'isentropique et de l'isotherme dans ce diagramme.

Le gaz est parfait donc  $PV = nRT$ .

• Pour la transformation isotherme :  $PV = P_0 V_0$  équation d'une hyperbole.

Nous avons en différenciant le logarithme de cette expression  $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0$  soit  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$ .

• Pour la transformation isentropique :  $PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma$ .

Nous avons en différenciant le logarithme de cette expression :  $\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$  soit  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{P}{V}$ .

La pente de l'isentropique est plus importante en valeur absolue que celle de l'isotherme au point  $E$ .

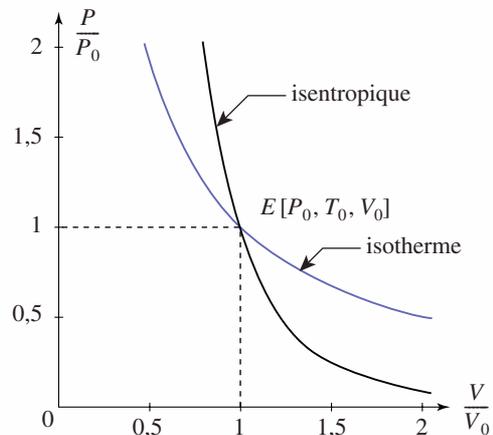
Cherchons la position relative des deux courbes.

Notons  $P_S$  la pression de l'isentropique et  $P_T$  la pression de l'isotherme pour le même volume  $V$ .

$$P_T V = P_0 V_0 \text{ et } P_S V^\gamma = P_0 V_0^\gamma$$

$$\text{d'où : } \frac{P_S}{P_T} = \frac{P_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^\gamma}{P_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} \text{ avec } \gamma > 1.$$

Donc pour  $V > V_0$ ,  $P_T > P_S$  et pour  $V < V_0$ ,  $P_T < P_S$ . La position relative des deux courbes est donnée sur le document 5.



**Doc. 5.** Isotherme et isentropique dans un diagramme de Clapeyron.

### 3.3. Entropie d'un système quelconque

#### 3.3.1. Tables thermodynamiques

À partir des relations qui donnent l'expression de la différentielle  $dS$  dans les différents jeux de variables, nous pouvons calculer des variations d'entropie pour un gaz parfait en fonction de deux paramètres d'état.

Si le gaz étudié s'éloigne trop du comportement idéal du gaz parfait, la loi d'évolution  $C_p(T, P)$  et son équation d'état ou la valeur de ses coefficients  $\alpha$  et  $\chi_T$  permettent d'exprimer  $dS$ , puis de calculer des variations d'entropie.

Si nous nous fixons une entropie de référence, ce que nous ferons au § 5.3, nous pouvons alors établir des valeurs d'entropie directement utilisables.

Il existe de telles tables qui sont utilisées couramment par les thermodynamiciens, notamment pour l'étude des machines thermiques comme nous le verrons dans le chapitre 6.

#### 3.3.2. Entropie d'une phase condensée

Considérons un système fermé constitué d'une phase liquide ou solide. Une phase condensée peut être considérée comme incompressible et sa capacité calorifique à pression constante est quasiment égale à sa capacité calorifique à volume constant. Ceci correspond au modèle de la phase condensée idéale.

Comme le volume du système reste constant, l'identité thermodynamique s'écrit :  $dS = C \frac{dT}{T}$ , puisque  $dU \approx dH \approx CdT$  (cf. chapitre 2).

Souvent,  $C$  est supposé indépendant de la température et cette relation s'intègre alors en :  $S(T) = S(T_0) + C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ .

#### Remarque

Cette relation suppose que la phase condensée étudiée ne possède pas de propriétés autres que thermoélastiques c'est-à-dire que ses paramètres d'état sont uniquement  $P, V, T$  ou que son équation d'état est du type  $f(P, V, T) = 0$ .

Un autre type de solide sera étudié en seconde année : un solide possédant des propriétés magnétiques : l'équation d'état fait alors intervenir son aimantation et son moment magnétique. Son entropie n'est pas déterminée par  $dS = C \frac{dT}{T}$ .

## Application J

### Exemple d'utilisation de tables thermodynamiques

L'entropie massique du dihydrogène et de l'eau liquide sont données ci-dessous dans différentes conditions.

Le but de cette application est de comparer la valeur donnée par ces tables avec le modèle du gaz parfait pour le dihydrogène et celui de la phase condensée pour l'eau.

$P(\text{bar})$ $T(\text{K})$	10	5	2	1
150	51,2	54,3	58,1	60,6
130	49,9	53	56,8	59,3
110	47,9	51,4	54,8	57,3
90	45,8	48,9	52,7	55,2

Doc. 6. Valeurs de l'entropie du dihydrogène en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

température (K)	entropie massique (J . K <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup> )
300	0,395
320	0,664
340	0,918
350	1,039

**Doc. 7.** Valeurs de l'entropie de l'eau liquide.

**1) Cas du dihydrogène**

Tracer les courbes  $S(T, P)$  à pression constante pour les quatre pressions données en fonction de

$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$  avec  $T_0 = 90$  K.

Tracer les courbes  $S(T, P)$  à température constante pour les quatre températures données en fonction

de  $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$  avec  $P_0 = 1$  bar.

En déduire une expression approchée de  $S(T, P)$  sous la forme :

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + a \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + b \ln\left(\frac{P}{P_0}\right).$$

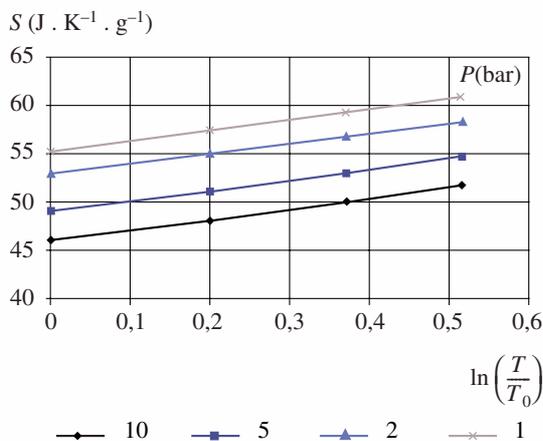
Conclure.

Données : (masse molaire de  $H_2 = 2$  g . mol<sup>-1</sup> ;  $R \approx 8,32$  J . K<sup>-1</sup> . mol<sup>-1</sup>).

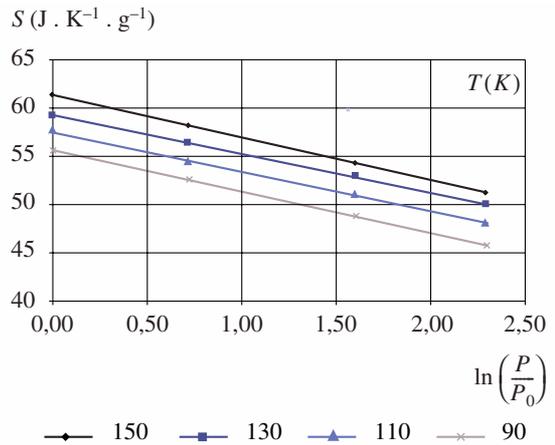
**2) Cas de l'eau**

Vérifier graphiquement la validité du modèle de la phase condensée. Déterminer une valeur approchée de sa capacité calorifique.

1) Nous remarquons que les courbes tracées sur les documents 8a et b sont pratiquement des droites.



**Doc. 8a.** Entropie du dihydrogène en fonction de  $\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ .



**Doc. 8b.** Entropie du dihydrogène en fonction de  $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ .

L'entropie du dihydrogène peut se mettre sous la forme :

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + a \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + b \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

avec  $a \approx 10,6$  J . K<sup>-1</sup> . g<sup>-1</sup> et  $b \approx -4,1$  J . K<sup>-1</sup> . g<sup>-1</sup> .

Si nous calculons les grandeurs molaires correspondantes  $A = Ma \approx 21,2$  J . K<sup>-1</sup> . mol<sup>-1</sup> et :

$B = Mb \approx 8,2$  J . K<sup>-1</sup> . mol<sup>-1</sup> avec  $M = 2$  g . mol<sup>-1</sup> .

Soit  $A \approx \frac{5}{2}R$  et  $B \approx -R$ .

Le modèle du gaz parfait :

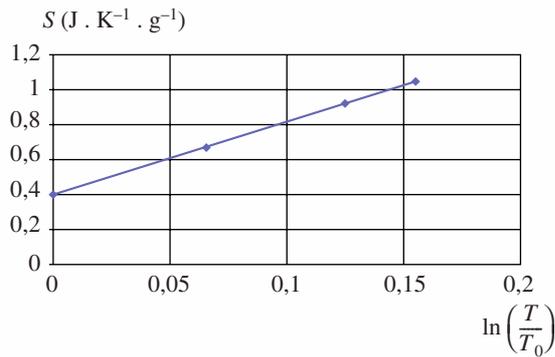
$S(P, T) = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0)$  s'applique bien ici au dihydrogène (avec  $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ ) qui se comporte à ces températures comme un gaz monoatomique.

En revanche, sous pression élevée, le modèle du gaz parfait n'est plus valable.

2) Le modèle de la phase condensée donne une entropie du type :

$$S(T) = S(T_0) + C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

Vérifions-le en traçant la courbe donnant  $S$  en fonction de  $\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$  avec  $T_0 = 300$  K (doc. 9).



Nous remarquons que la courbe obtenue est sensiblement une droite de pente  $4,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  ce qui correspond à la capacité calorifique massique de l'eau liquide  $c_0 = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

L'entropie de l'eau vérifie le modèle de la phase condensée dans le domaine de températures considérées.

◀ **Doc. 9.** Entropie de l'eau liquide en fonction de la température.

### 3.4. Entropie et échanges thermiques

#### 3.4.1. Cas d'une transformation infinitésimale

Soit un système fermé ( $S$ ) décrit par l'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ .

**Au cours d'une transformation infinitésimale entre deux états d'équilibre thermodynamique interne**, nous pouvons définir les variations  $dP$ ,  $dV$  et  $dT$  des paramètres d'état de ( $S$ ) entre l'état initial et final.

Au cours de cette transformation, le système reçoit l'énergie thermique  $\delta Q$  et le travail  $\delta W$  et il reste dans un état proche d'un état d'équilibre interne. Dans ce cas, le travail peut s'exprimer sous la forme  $\delta W = -PdV$  (cf. chapitre 4, § 3.1).

L'identité thermodynamique s'écrit :  $dU = TdS - PdV$ .

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit  $dU = \delta Q + \delta W$  ce qui nous donne  $\delta Q = TdS$ . Ici  $dS$  est directement lié au transfert d'énergie thermique.

**Pour un système fermé décrit par l'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ , la variation d'entropie au cours d'une transformation infinitésimale entre deux états d'équilibre thermodynamique interne est reliée à l'énergie thermique échangée par la formule :  $\delta Q = TdS$ .**

**Le deuxième principe différencie les deux types d'échanges énergétiques possibles d'un système : transfert d'énergie thermique et travail.**

#### Remarques

Cette relation est à utiliser avec beaucoup de prudence :

- Elle n'a été établie ici que pour les fluides étudiés vérifiant l'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$  qui correspondent au programme de première année. Elle ne s'applique pas, par exemple, aux corps ferromagnétiques.
- Elle n'est vraie que pour une transformation **infinitésimale** entre deux états d'équilibre **thermodynamique**. Si une des deux conditions **infinitésimale** ou **équilibre** manque, cette relation est fautive. Il est en général prudent de se poser la question : peut-on définir un travail infinitésimal des forces de pression  $\delta W = -PdV$  (cf. chapitre 4, § 3) ?
- Cette relation ne permet pas, en particulier, de calculer le transfert thermique dans une transformation « brutale ». Par exemple, elle n'implique pas que dans une transformation isotherme :  $Q = T\Delta S$ .

• Une erreur très grave est de confondre les termes isentropique et adiabatique : par exemple, un système isolé évolue adiabaticquement alors que son entropie croît jusqu'à ce qu'il soit à l'équilibre. C'est pour éviter la confusion entre ces deux termes que nous n'avons pas employé la formulation courante d'« adiabatique réversible » pour une transformation isentropique.

### 3.4.2. Diagrammes entropiques

Soit un système fermé constitué d'un fluide subissant une transformation « lente » c'est-à-dire évoluant par une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique interne.

Dans ce cas, un échange thermique infinitésimal peut s'écrire  $\delta Q = T dS$ .

- Les variables  $T$  et  $S$  sont associées au transfert thermique  $\delta Q = T dS$ .
- Les variables  $P$  et  $V$  sont associées au travail échangé  $\delta W = -P dV$ .

En représentant la transformation dans un diagramme  $(P, V)$ , nous avons pu visualiser les échanges de travail sous la forme d'une aire.

De la même manière, nous pouvons représenter la transformation envisagée dans un diagramme  $(T, S)$ , appelé diagramme entropique. Il joue pour les transferts thermiques le rôle du diagramme de Clapeyron pour les échanges de travail.

Le diagramme entropique où l'entropie est en abscisse et la température en ordonnée permet de représenter la transformation par l'ensemble des couples de points  $(S, T)$  au cours de la transformation.

Si  $S$  varie de façon monotone, la transformation est définie par une équation du type  $T(S)$ .

Si  $S_1 < S_2$ , l'intégrale  $\int_{S_1}^{S_2} T dS$  correspond à l'aire sous la courbe  $T(S)$ .

Nous pouvons donc identifier la valeur absolue de l'échange thermique à l'aire hachurée des documents 10a et 10b :

- lorsque l'entropie croît, l'échange thermique est positif (doc. 10a) ;
- dans le cas contraire, il est négatif (doc. 10b).

Dans une transformation cyclique, les paramètres d'état du fluide reprennent leur valeur initiale après une suite de transformations. Ce type de transformation est représenté par une courbe fermée, orientée dans le sens où s'effectue la succession des transformations.

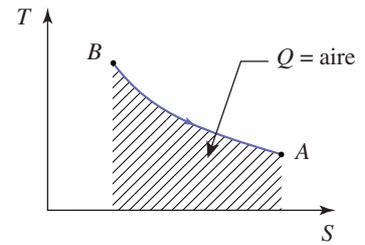
Lors d'une transformation cyclique « lente » d'un fluide, l'aire du cycle, dans le diagramme entropique, mesure la valeur absolue de l'échange thermique  $Q$  au cours d'un cycle :

- si le cycle est parcouru dans le sens direct, cet échange est négatif  $Q < 0$  (doc. 11a) ;
- dans le cas contraire, cet échange est positif (doc. 11b) ;
- si le cycle est parcouru dans le sens direct,  $W > 0$  ;
- dans le cas contraire,  $W < 0$ .

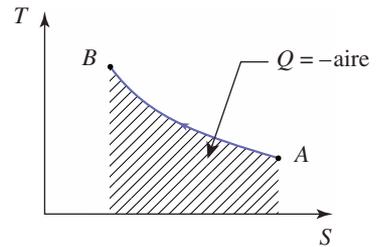
#### Remarque

Dans une transformation cyclique d'un fluide évoluant dans les conditions énoncées en début de paragraphe, le système revient dans son état initial après un cycle. Donc sur un cycle :  $\Delta U = 0$ . D'après le premier principe,  $\Delta U = W + Q$ . Donc sur un cycle :  $W = -Q$ .

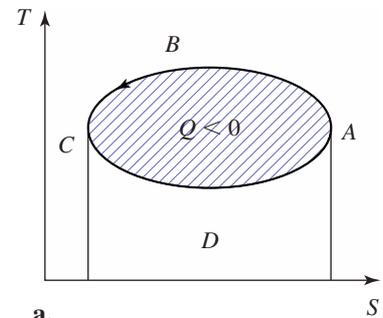
L'aire du cycle dans le diagramme entropique est donc aussi la valeur absolue du travail échangé sur ce cycle.



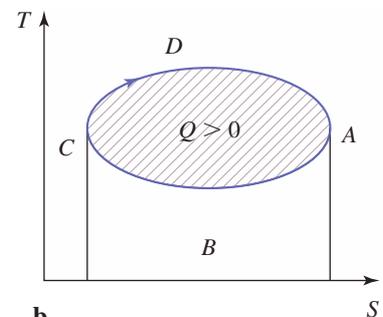
Doc. 10a. Diagramme entropique dans le cas d'une augmentation d'entropie.



Doc. 10b. Diagramme entropique dans le cas d'une diminution d'entropie.



a.



b.

Doc. 11. Si le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique  $Q$  est négatif (–aire hachurée en gris), sinon  $Q$  est positif (aire hachurée en bleu).

# Application 6

## Représentation de quelques évolutions dans un diagramme entropique

On considère une mole de gaz parfait de coefficient  $\gamma = 1,4$  constant dans le domaine de températures étudié.

1) Ce gaz subit les transformations suivantes à partir des conditions initiales :  $V_0 = 20 \text{ L}$ ,  $T_0 = 300 \text{ K}$ . ( $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

a) Isotherme jusqu'à  $V_1 = 10 \text{ L}$ .

b) Isentropique jusqu'à  $V_1 = 10 \text{ L}$ .

c) Isobare jusqu'à  $V_1 = 25 \text{ L}$ .

d) Isochore jusqu'à  $T_1 = 400 \text{ K}$ .

Représenter ces transformations dans un diagramme entropique ( $T, S$ ).

Commençons par rappeler l'expression de l'entropie d'une mole de gaz parfait en fonction de  $V$  et  $T$ .

$$S = S(V_0, T_0) + R \left( \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \right).$$

a) Isotherme :  $T$  est constante et  $S$  varie de  $S_0$  à  $S_0 + R \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)$ , soit  $S_0 + 5,77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

b) Isentropique :  $S$  est constante. La température finale est donnée  $S(V_1, T_1) = S(V_0, T_0)$ , soit :

$$R \left( \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_1}{T_0} \right) + \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \right) = 0 \text{ d'où } T_1 = 396 \text{ K}.$$

c) Isobare :  $P_0 V = RT$  d'où l'équation de la courbe :

$$\begin{aligned} S &= S_0 + R \left( \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \ln \left( \frac{RT}{P_0} \frac{P_0}{RT_0} \right) \right) \\ &= S_0 + \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \end{aligned}$$

$$\text{ou } T = T_0 e^{\frac{\gamma-1}{\gamma R} (S-S_0)}.$$

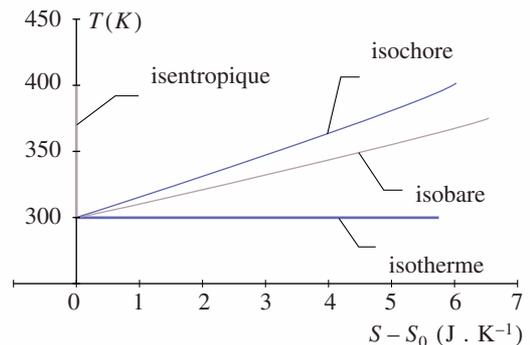
$T$  varie de  $T_0$  à  $\frac{P_0 V_1}{R} = \frac{V_1}{V_0} T_0$ , soit :

$$T_1 = 375 \text{ K} \text{ et } S_1 = S_0 + 6,50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

d) Isochore : l'équation de la courbe est :

$$S = S_0 + R \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \text{ ou } T = T_0 e^{\frac{\gamma-1}{R} (S-S_0)}.$$

$S$  varie de  $S_0$  à  $S_1 = S_0 + 5,98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .



Doc. 12. Isentropique, isotherme, isobare, isochore d'un gaz parfait dans un diagramme entropique.

## 3.5. Entropie et réversibilité

La notion de réversibilité peut être reliée de façon simple à la variation d'entropie d'un système isolé.

Parler de transformation réversible pour un système non isolé est beaucoup plus délicat.

Reprenons l'exemple que nous avons développé au § 1.1.

Dans l'état final obtenu après avoir mis en contact thermique les deux corps, nous remplaçons la paroi athermane.

À l'aide d'une source de chaleur **extérieure**, nous pouvons ramener le corps (1) à la température  $T_1$  et avec une source de « froid » **extérieure**, le corps (2) à la température  $T_2$ . Nous avons opéré la transformation inverse de la transformation irréversible initiale.

Mais il a fallu utiliser des sources extérieures, l'une de température inférieure à  $T_2$  et l'autre de température supérieure à  $T_1$  pour revenir à l'état initial (doc. 13).

### 3.5.1. Réversibilité pour un système isolé

Reprenons la définition de la réversibilité pour un système isolé et utilisons le second principe de la thermodynamique pour une transformation réversible entre deux états (1) et (2).

Second principe pour la transformation (1) → (2) :  $S_2 \geq S_1$  car le système **isolé** évolue de l'état (1) vers l'état (2).

**Réversibilité** : Il existe un état (2') infiniment proche de (2) pour lequel la transformation (2') → (1) se produit pour ce système isolé, soit  $S_1 \geq S_2$ .

Comme l'état (2') est infiniment proche de (2), les deux inégalités conduisent à  $S_1 = S_2$ .

Inversement, si la variation d'entropie entre les états (1) et (2) est nulle, les transformations (1) → (2) et (2) → (1) peuvent se produire indifféremment.

**La transformation d'un système isolé est réversible si la variation d'entropie du système au cours de la transformation est nulle, et réciproquement. Cette transformation réversible est idéale et peut au mieux être approchée dans la réalité.**

Cette définition est souvent trop contraignante car elle ne s'applique qu'à un système isolé. Si le système étudié n'est pas isolé, elle nécessite de travailler sur un système isolé regroupant le système étudié et les systèmes liés avec celui-ci.

Il est possible d'imaginer des systèmes idéaux couplés au système étudié c'est-à-dire ne présentant pas de phénomènes irréversibles internes, ce qui conduit à la notion de sources idéales.

### 3.5.2. Sources idéales d'énergie

Nous allons définir deux sources idéales d'énergie, la première correspondant à un transfert thermique et la deuxième à un transfert mécanique.

#### 3.5.2.1. « Source de chaleur idéale »

Imaginons un **système indéformable**. Il n'échange donc pas de travail avec l'extérieur.

Si les temps caractéristiques d'établissement de l'équilibre thermique à l'intérieur de ce système sont suffisamment petits (à la limite nuls), nous pouvons considérer qu'au cours de toute transformation, il reste à l'équilibre thermodynamique. Nous admettons qu'alors les transferts internes d'énergie thermique sont réversibles.

Comme **la température du système est uniforme**, la variation d'entropie du système prend la forme vue au § 3.4.1.

La variation d'entropie d'une source de chaleur idéale lors d'une transformation infinitésimale est donnée par :

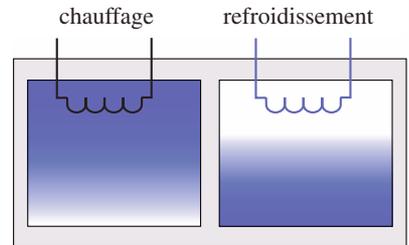
$$dS_e = \frac{\delta Q_e}{T_e} \text{ où } dS_e \text{ est sa variation d'entropie, } T_e \text{ sa température et } \delta Q_e$$

l'énergie thermique qu'il reçoit.

Un cas particulier de source idéale est le thermostat.

Un thermostat est une source de chaleur idéale de « grandes dimensions » si bien que **sa capacité calorifique est infinie et sa température constante**. La relation

$$dS_e = \frac{\delta Q_e}{T_e} \text{ peut alors être généralisée à une transformation non infinitésimale.}$$



**Doc. 13.** Il faut ajouter un système de chauffage et de refroidissement pour ramener les deux compartiments dans leur état initial.

La température  $T_e$  d'un thermostat reste constante au cours du temps et, dans une transformation quelconque, sa variation d'entropie est donnée par  $\Delta S_e = \frac{Q_e}{T_e}$  où  $\Delta S_e$  est sa variation d'entropie et  $Q_e$  l'énergie thermique reçue par le thermostat au cours de la transformation envisagée.

### 3.5.2.2. « Source de travail idéale »

Imaginons un système mécanique idéal, système isolé thermiquement de l'extérieur. Le terme idéal signifie, ici, qu'il n'y a aucune dissipation d'énergie par frottement à l'intérieur du système. Son évolution est alors totalement réversible. Comme il n'a aucun transfert thermique avec l'extérieur, son entropie reste constante.

L'entropie d'une source de travail idéale reste constante au cours d'une transformation quelconque, ou, ce qui est équivalent, sa variation d'entropie est nulle au cours d'une transformation quelconque.

Nous remarquons que les deux sortes d'énergies échangées ne sont pas traitées de façon symétrique, l'échange de chaleur modifiant l'entropie d'une source idéale alors que l'échange de travail ne modifie pas l'entropie de la source de travail idéale.

### 3.5.3. Réversibilité pour un système couplé avec l'extérieur

Pour un système couplé avec l'extérieur, il faut éliminer les phénomènes irréversibles internes aux sources de chaleur et de travail. Il est nécessaire de considérer que les sources externes sont idéales.

Une transformation sera dite réversible pour un système ( $S$ ) non isolé couplé avec une source de chaleur et une source de travail idéales si cette transformation est réversible pour le système isolé comprenant ( $S$ ) et les sources de chaleur et de travail idéales.

## 4 Bilan entropique et causes d'irréversibilité

### 4.1. Bilan entropique pour un système isolé

Le second principe de la thermodynamique permet d'obtenir directement le résultat suivant :

L'entropie d'un système isolé croît au cours d'une transformation quelconque :

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{créée}}$$

$\mathcal{S}_{\text{créée}}$  représente la création d'entropie due au caractère irréversible de l'évolution.

Pour une transformation irréversible :  $\mathcal{S}_{\text{créée}} > 0$  ou  $\Delta S > 0$ .

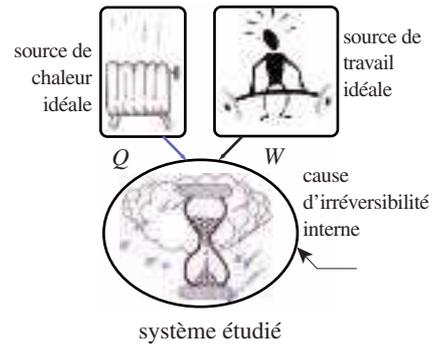
Pour une transformation réversible :  $\mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$  soit  $\Delta S = 0$ .

Rappelons qu'une transformation réelle est irréversible et qu'elle peut au mieux approcher une transformation idéale réversible.

## 4.2. Bilan entropique pour un système couplé avec l'extérieur

Pour éviter de prendre en compte les causes d'irréversibilité internes aux éléments extérieurs au système étudié ( $S$ ), nous supposons, sauf indication contraire, que les sources de chaleur et de travail couplés au système ( $S$ ) sont idéales.

Nous ne considérerons ici que le cas le plus simple où le système ( $S$ ) n'échange de l'énergie qu'avec une seule source de chaleur de température  $T_e$  et une source de travail idéale (doc. 14).



**Doc. 14.** Nous supposons, sauf cas particulier, que les échanges énergétiques du système s'effectuent avec des sources idéales.

### 4.2.1. Cas d'une transformation infinitésimale

Écrivons le bilan entropique correspondant à une transformation infinitésimale où ( $S$ ) reçoit  $\delta Q$  de la source de chaleur idéale et  $\delta W$  de la source de travail idéal. Ce bilan doit être écrit pour le système isolé ( $\Sigma$ ) composé de ( $S$ ) et des sources.

La variation d'entropie de la source de travail est nulle alors que celle de la source de chaleur est  $dS_e = \frac{\delta Q_e}{T_e}$  où  $\delta Q_e$  est l'énergie thermique reçue par la source, soit  $\delta Q_e = -\delta Q$ .

Notons  $S$  l'entropie du système ( $S$ ) et  $dS$  sa différentielle.

L'entropie est une fonction extensive, donc la variation d'entropie du système ( $\Sigma$ ) est :

$$dS_{\text{total}} = dS + dS_e = dS - \frac{\delta Q}{T_e}.$$

Le second principe appliqué au système ( $\Sigma$ ) fermé conduit à :

$$dS_{\text{total}} = dS + dS_e = \delta \mathcal{S}_{\text{créée}} \geq 0.$$

Ceci peut s'écrire :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta \mathcal{S}_{\text{créée}}.$$

La quantité  $\frac{\delta Q}{T_e}$  correspond à l'échange thermique du thermostat vers le système : elle porte le nom d'**entropie d'échange** que nous noterons  $\delta \mathcal{S}_{\text{échange}}$ . Le terme  $\delta \mathcal{S}_{\text{créée}}$  correspond à la création d'entropie due à l'irréversibilité de la transformation pour le système ( $\Sigma$ ).

L'inégalité stricte  $dS > \frac{\delta Q}{T_e}$  correspond au cas d'une transformation irréversible pour le système ( $S$ ) couplé avec l'extérieur puisque les transformations internes aux sources sont réversibles.

Dans le cas de l'égalité  $dS = \frac{\delta Q}{T_e}$ , nous dirons que **l'évolution du système ( $S$ ) couplé avec l'extérieur** est réversible.

**Pour une transformation infinitésimale d'un système fermé quelconque en contact thermique avec une source de chaleur idéale à la température  $T_e$  et échangeant du travail avec une source de travail idéale :**

$$dS = \delta \mathcal{S}_{\text{échange}} + \delta \mathcal{S}_{\text{créée}}$$

avec  $\delta \mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T_e}$  appelée entropie d'échange et  $\delta \mathcal{S}_{\text{créée}} \geq 0$  entropie créée.

Si  $\delta \mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$ , la transformation sera dite réversible.

### 4.2.2. Cas d'une transformation quelconque

La température  $T_e$  n'est pas nécessairement constante, ce qui fait que l'entropie d'échange est définie sous forme d'une intégrale.

Dans une transformation quelconque d'un système ( $S$ ) couplé à une source de chaleur idéale de température  $T_e$  et une source de travail idéale, la variation d'entropie se met sous la forme :

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}}.$$

Le terme d'entropie d'échange est défini par  $\mathcal{S}_{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T_e}$ .

L'intégrale est calculée le long du chemin réellement suivi par le système lors de son évolution.

$\mathcal{S}_{\text{créée}}$  représente la création d'entropie due au caractère irréversible de l'évolution.

Pour une transformation irréversible :  $\mathcal{S}_{\text{créée}} > 0$ .

Pour une transformation réversible :  $\mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$  et  $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_e}$ .

Ces résultats généralisent le second principe aux systèmes non isolés (doc. 15).

#### Remarques

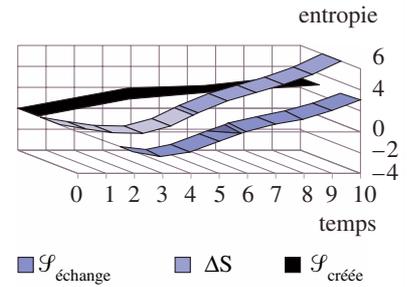
- Nous avons écrit  $\mathcal{S}_{\text{échange}}$  car l'entropie d'échange n'est pas une fonction d'état et son calcul dépend du chemin suivi. De même l'écriture  $\delta \mathcal{S}_{\text{échange}}$  signifie que cette grandeur n'est pas une différentielle totale.
- Cette démarche permet de ne tenir compte que des causes d'irréversibilité internes au système ( $S$ ) en éliminant les causes d'irréversibilités externes à ce système lors de son évolution. Elle a permis aux physiciens du XIX<sup>e</sup> siècle de comprendre, qu'il ne fallait pas seulement limiter les frottements dans la partie mécanique d'un moteur thermique mais aussi limiter les causes d'irréversibilité internes liées aux transformations thermodynamiques de celui-ci.
- Il n'y a aucune différence entre utiliser la notion d'entropie d'échange pour un système couplé avec l'extérieur et prendre un système isolé contenant le système étudié et les sources avec lequel il est couplé. Si une difficulté apparaît pour définir  $T_e$  par exemple, la deuxième démarche est plus sûre.
- Le terme d'entropie créée n'est pas accessible directement : nous savons seulement qu'il est positif pour une évolution irréversible et nul pour une évolution réversible. Nous ne pourrions le calculer que par différence entre les deux autres termes du bilan comme le montrent les exemples suivants.

## 4.3. Exemples de transferts thermiques

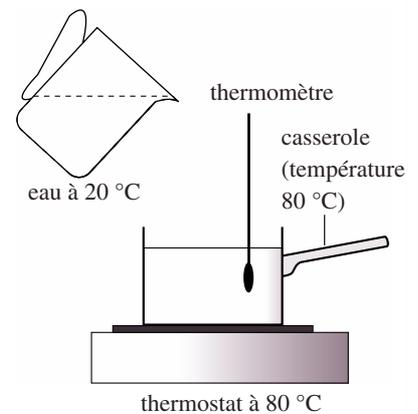
### 4.3.1. Système en contact avec un thermostat

#### 4.3.1.1. Exemple

Prenons une casserole posée sur une plaque électrique qui maintient sa température à une valeur de 80 °C et versons dedans de l'eau à 20 °C. Mesurons la température en plusieurs points du liquide (doc. 16).



Doc. 15. La variation d'entropie  $\Delta S$  et l'entropie d'échange peuvent être négatives ou positives au cours de l'évolution du système. L'entropie créée est croissante du temps (la transformation envisagée ici est fictive).



Doc. 16. Après une période transitoire, la température de l'eau devient uniforme et égale à 80 °C. Cette transformation est spontanée et irréversible.

Après une période transitoire, où la température de l'eau est plus élevée près du fond de la casserole, la température devient uniforme et prend une valeur proche de celle de la casserole soit 80 °C.

Cette transformation est spontanée et irréversible : le transfert thermique ne peut pas s'inverser pour que l'eau refroidisse !

### Quelles sont les causes d'irréversibilité ?

Observons l'eau au cours de son évolution. Sa température n'est pas homogène, des mouvements de convection apparaissent dans l'eau et permettent une homogénéisation plus rapide de sa température.

Au niveau microscopique, l'agitation thermique des atomes composant la casserole diffuse vers les molécules d'eau. Ensuite cette agitation est transférée aux autres molécules d'eau lors des chocs. L'agitation est désordonnée et il est donc impossible que ce phénomène s'inverse spontanément.

### L'irréversibilité lors de ce transfert thermique est due à l'inhomogénéité de la température dans l'eau.

La loi régissant les phénomènes de diffusion thermique (loi de Fourier vue en deuxième année) est **expérimentale** et fait intervenir le **gradient** de température.

#### 4.3.1.2. Entropie créée dans un échange thermique

Considérons un système constitué d'une masse  $m$  d'un liquide de chaleur massique  $c$  supposée constante. Ce système, initialement à la température  $T_1$  est mis en contact avec un thermostat à la température  $T_0 > T_1$ . Nous nous proposons de calculer la variation d'entropie de ce système au cours de l'évolution supposée monobare, puis de faire le bilan entropique de l'ensemble [système, thermostat] (*doc. 17*).

Nous avons vu au § 3.3.2 l'expression différentielle de l'entropie d'une phase condensée idéale :  $dS = \frac{CdT}{T} = \frac{m c dT}{T}$  et celle de l'entropie obtenue par

$$\text{intégration : } S(T) = S(T_0) + m c \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

Le système évolue entre les deux états :  $E_i(T_1)$  et  $E_f(T_0)$ , et la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = m c \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right).$$

Évaluons l'entropie d'échange. Comme le système est en contact avec un thermostat à la température  $T_0$ ,  $T_e$  est constante :  $T_e = T_0$ .

$$\text{L'intégrale } \mathcal{S}_{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T_e} \text{ donne donc } \mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{Q}{T_0}.$$

D'autre part, pour le système :  $Q = \Delta H = m c (T_0 - T_1)$ , puisque la transformation est monobare. Nous en déduisons :

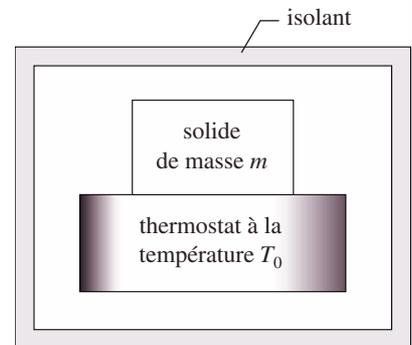
$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = m c \left(1 - \frac{T_1}{T_0}\right).$$

Connaissant l'entropie d'échange, nous pouvons calculer l'entropie créée grâce au bilan entropique :

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}}$$

d'où :

$$\mathcal{S}_{\text{créée}} = m c \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)\right).$$



**Doc. 17.** L'ensemble solide et thermostat est isolé thermiquement de l'extérieur.

Pour  $x$  positif, la fonction  $x - 1$  est toujours supérieure (ou égale pour  $x = 1$ ) à la fonction  $\ln(x)$  (doc. 18). En posant  $x = \frac{T_1}{T_0} < 1$ , nous vérifions que  $\mathcal{G}_{\text{créée}} > 0$ . Ce résultat est bien conforme au second principe.

### Remarques

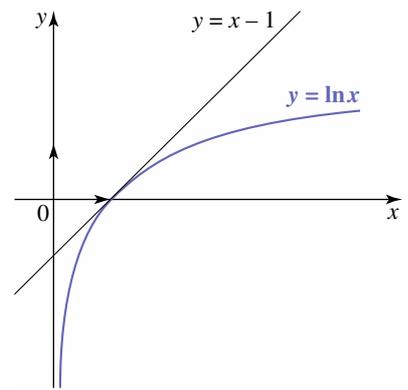
- Si  $T_0 < T_1$ , nous observons une variation négative d'entropie ceci n'est pas en contradiction avec le deuxième principe puisque le système n'est pas isolé : l'entropie créée reste positive.
- Le calcul de la variation d'entropie n'a pas nécessité la connaissance du chemin effectivement suivi de l'état  $E_i$  à  $E_f$ .
- En revanche, le calcul de l'entropie d'échange a nécessité la connaissance du chemin : contact avec un thermostat à la température  $T_0$ .
- L'entropie créée ne peut pas être calculée directement. Elle n'apparaît que dans le bilan entropique. Contrairement à la variation d'entropie du système, elle est toujours positive ( $T_1 > T_0$  ou  $T_1 < T_0$ ).
- Nous pourrions envisager une transformation dans laquelle le système est mis successivement en contact avec une infinité de thermostats dont les températures sont supérieures de façon infinitésimale à celle du système et varient entre  $T_1$  et  $T_0$ . La variation d'entropie  $\Delta S$  n'est pas modifiée. En revanche, l'entropie d'échange est modifiée puisqu'à chaque instant, la température  $T_e$  est infiniment proche de la température  $T$  du système d'où :

$$\mathcal{G}_{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{m c dT}{T} = m c \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right).$$

Nous remarquons qu'alors :  $\Delta S = \mathcal{G}_{\text{échange}}$  d'où  $\mathcal{G}_{\text{créée}} = 0$ .

Cette transformation hypothétique, car nécessitant une infinité de thermostats, correspond à une transformation réversible.

Un échange thermique réversible correspond à une transformation idéale où la température de la source de chaleur reste infiniment proche de celle du système. Il peut au mieux être approché.

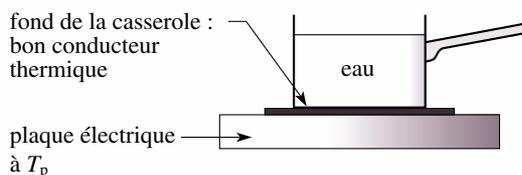


Doc. 18.  $x - 1$  est toujours supérieur à  $\ln x$ .

## Application 7

### Chauffage d'une masse d'eau par une plaque électrique

Étudions le chauffage d'une température  $T_1 = 300$  K à une température  $T_2 = 350$  K d'une masse de 1,5 kg d'eau liquide de capacité calorifique massique  $c = 4,18$  kJ · K<sup>-1</sup> · kg<sup>-1</sup> placée dans une casserole posée sur une plaque électrique à température constante  $T_p = 370$  K (doc. 19).



Doc. 19. Chauffage d'une masse d'eau par une plaque électrique.

Nous négligerons les échanges thermiques avec l'air ambiant et nous supposons que la casserole conduit bien la chaleur ce qui fait que sa température reste constante et uniforme.

- 1) Calculer la variation d'entropie de l'eau et l'entropie d'échange de l'eau.
- 2) En déduire l'entropie créée dans l'eau lors de cette expérience.

1) L'entropie est une fonction d'état. Il n'est donc pas nécessaire de connaître l'évolution exacte de la température de l'eau au cours de la transformation. Seuls importent les états initial et final du système pour calculer la variation d'entropie.

Pour l'eau,  $T_{\text{initial}} = T_1$ ,  $T_{\text{final}} = T_2$ . En utilisant la formule donnant la variation d'entropie d'une phase condensée idéale :

$$\Delta S_{\text{eau}} = m c \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 967 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Le système [eau] échange une quantité de chaleur  $Q$  avec un thermostat (la casserole) à la température constante  $T_P$ .

La connaissance de l'évolution de la température de l'eau est inutile pour calculer l'entropie d'échange.

L'entropie d'échange de l'eau est :

$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T_P} = \frac{Q}{T_P} = \frac{mc(T_2 - T_1)}{T_P} = 847 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2) L'entropie créée dans l'eau est donnée par la relation :

$$\Delta S_{\text{eau}} = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}}; \text{ soit } \mathcal{S}_{\text{créée}} = 120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'entropie créée est bien positive.

Remarque

L'entropie de la casserole ne varie pas car sa température reste constante. La variation d'entropie du système [eau, casserole] est donc  $\Delta S_{\text{eau} + \text{casserole}} = \Delta S_{\text{eau}}$ .

Le système [eau, casserole] échange la quantité de chaleur  $Q$  avec la plaque électrique à la température  $T_P$ .

Son entropie d'échange est donc  $\frac{Q}{T_P}$  identique à l'entropie d'échange de l'eau seule.

Par conséquent, l'entropie créée dans le système [eau, casserole] est identique à l'entropie créée dans l'eau.

Il n'y a pas de création d'entropie dans la casserole. Il n'y a création d'entropie que dans l'eau où la température n'est pas uniforme pendant l'évolution du système.

Plaçons sous la casserole un mauvais conducteur thermique, la température de l'eau est alors homogène pendant l'évolution. La création d'entropie a alors lieu dans l'isolant thermique qui n'est pas à température uniforme. Les phénomènes irréversibles se produisent dans l'isolant.

Nous avons ici deux cas limites où il est possible de localiser dans une partie du système la cause d'irréversibilité et l'entropie créée. La réalité est rarement aussi simple.

**4.3.2. Cas d'un système en contact avec plusieurs sources**

L'exemple précédent correspond à un système échangeant de l'énergie thermique avec un seul thermostat. Supposons qu'un système échange de l'énergie thermique avec plusieurs thermostats et du travail avec une (ou plusieurs) source(s) de travail idéale(s).

**4.3.2.1. Suite quelconque d'évolution entre N sources**

Soit  $T_k$  la température constante de la  $k^{\text{ième}}$  source (thermostat) et  $N$  le nombre total de sources. Appelons  $Q_k$  la quantité de chaleur reçue par le système de la part de la  $k^{\text{ième}}$  source (doc. 20).

Le fait que le système soit couplé avec une source de travail idéale ne modifie pas l'entropie d'échange (cf. § 4.3.2).

En utilisant les résultats obtenus avec un seul thermostat, nous pouvons donner l'expression de l'entropie d'échange du système au cours de la transformation :

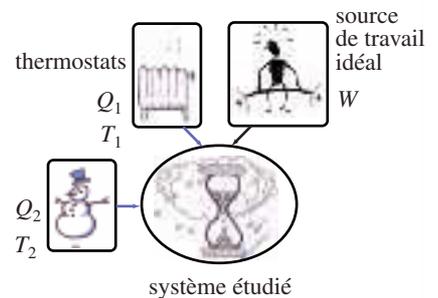
$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k}$$

est la somme des contributions des différentes sources.

Notons que l'expression de  $\mathcal{S}_{\text{échange}}$  ne nécessite que la connaissance de l'échange thermique avec chacun des thermostats ainsi que leur température. Ceci ne demande que peu de renseignements sur l'évolution exacte du système.

Pour un système échangeant de l'énergie avec  $N$  thermostats de températures  $T_k$  et avec une source de travail idéale, l'entropie d'échange vaut :

$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k}$$



$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \quad \mathcal{S}_{\text{créée}} \geq 0$$

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}}$$

$$\Delta U = Q_1 + Q_2 + W$$

**Doc. 20.** Échange de chaleur avec plusieurs thermostats.

### 4.3.2.2. Suite cyclique d'évolution entre $N$ sources

Un cas particulier intéressant est celui où le système effectue une transformation cyclique : ses paramètres d'état reprennent la même valeur après un cycle. Faisons un bilan entropique sur un cycle.

L'entropie est une fonction d'état donc, après un cycle,  $S$  reprend la même valeur soit  $\Delta S = 0$ .

L'entropie d'échange sur un cycle fait intervenir les transferts thermiques avec les thermostats sur un cycle :

$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k}$$

Nous déduisons de  $\Delta S = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$  la relation  $\mathcal{S}_{\text{créée}} = -\sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k}$

avec  $\mathcal{S}_{\text{créée}} \geq 0$ .

Lors d'une transformation cyclique où un système échange de l'énergie avec  $N$  thermostats et une source idéale de travail, les transferts thermiques vérifient

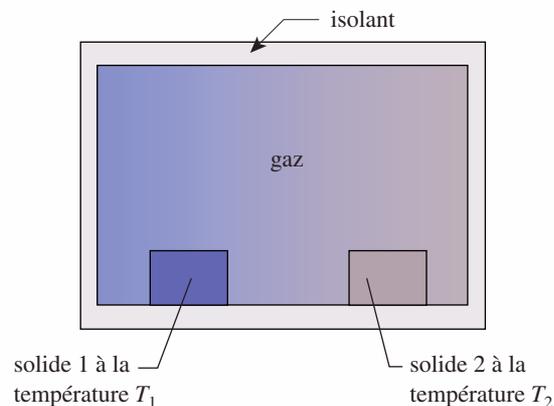
l'inégalité  $\sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$ . La nullité de l'expression correspond à une transformation réversible.

## Application 8

### Système en contact avec deux sources à température variable

Soit un système constitué d'un gaz parfait de capacité calorifique à volume constant  $C_V$  initialement à la température  $T_0$ .

Ce système est placé dans un compartiment isolé à volume constant dans lequel on a placé deux solides identiques de capacité calorifique  $C$ , l'un à la température  $T_{10}$ , l'autre à la température  $T_{20}$  (doc. 21).



**Doc. 21.** Gaz en contact avec deux sources à température variable.

On fait les hypothèses suivantes :

- les solides sont de bons conducteurs thermiques, si bien que leur température est uniforme pendant toute l'évolution du système ;
- la capacité calorifique du gaz est négligeable devant celle des deux solides.

- 1) Déterminer les variations d'entropie du gaz et des deux solides entre l'état initial et l'état d'équilibre final.
- 2) Calculer l'entropie d'échange du gaz. En déduire l'entropie créée pour le système gaz. La comparer à la variation d'entropie du système [gaz, solides].
- 3) Quelle est la source d'irréversibilité dans l'expérience ? Est-ce compatible avec le résultat de la question 2) ?

1) L'énergie interne du système [gaz, solides] est constante car ce système est isolé donc :

$$C(T_{10} + T_{20}) + C_V T_0 = (2C + C_V) T_f$$

où  $T_f$  est la température finale du gaz et des solides. Soit avec les hypothèses :

$$T_f \approx \frac{T_{10} + T_{20}}{2}$$

L'entropie est une fonction d'état et ne dépend que de l'état initial et final du système. Pour un solide l'entropie est donnée par :

$$S(T) = C \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + S(T_0)$$

et pour un gaz par :

$$S(V, T) = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(V_0, T_0).$$

D'où pour :

- le solide 1 :  $\Delta S_1 = C \ln\left(\frac{T_{10} + T_{20}}{2T_{10}}\right)$ ;
- le solide 2 :  $\Delta S_2 = C \ln\left(\frac{T_{10} + T_{20}}{2T_{20}}\right)$ ;
- le gaz :  $\Delta S_g = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right) \approx 0$  car  $C_V \ll C$ .

2) Au cours de la transformation, le gaz échange de la chaleur avec chacune des deux sources. Soient  $\delta Q_1$  et  $\delta Q_2$  leurs expressions pour une transformation élémentaire.

Le premier principe appliqué au corps (1)  $dU_1 = -\delta Q_1$  conduit à  $\delta Q_1 = -C dT_1$ . De même  $\delta Q_2 = -C dT_2$ .

Nous en déduisons l'entropie d'échange élémentaire :

$$\delta \mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = -C \left( \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} \right)$$

car les deux solides sont des sources de chaleur idéales aux températures  $T_1$  et  $T_2$ .  $T_1$  varie de  $T_{10}$  à  $T_f$  et  $T_2$  de  $T_{20}$  à  $T_f$  d'où :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{\text{échange}} &= -C \left( \ln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) + \ln\left(\frac{T_f}{T_{20}}\right) \right) \\ &= -C \ln\left(\frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}\right) < 0 \end{aligned}$$

car :  $(a + b)^2 - 4ab = (a - b)^2 > 0$ .

La variation d'entropie du gaz est nulle or :

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}}$$

$$\text{donc : } \mathcal{S}_{\text{créée}} = C \ln\left(\frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}\right) > 0.$$

En utilisant les expressions des variations d'entropie du gaz et des solides :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{total}} &= C \ln\left(\frac{T_{10} + T_{20}}{2T_{10}}\right) + C \ln\left(\frac{T_{10} + T_{20}}{2T_{20}}\right) \\ &= C \ln\left(\frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}\right). \end{aligned}$$

Cette grandeur est positive ce qui est conforme au second principe car le système [gaz, solides] est isolé.

3) L'irréversibilité est due aux transferts thermiques à l'intérieur du fluide : la diffusion thermique, les phénomènes de convection liés aux gradients de température dans le fluide sont les causes principales d'irréversibilité.

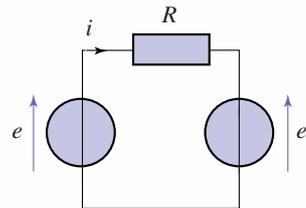
Il est donc logique que l'entropie créée dans le gaz soit égale à la variation d'entropie du système isolé [gaz, solides] car la seule cause d'irréversibilité est interne au gaz, les deux solides étant des sources de chaleur idéales.

Remarques

• Si les deux solides ont des températures très voisines  $T_2 = T_1 + \delta T$  avec  $\delta T \ll T_1$ , l'entropie créée vaut :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{\text{créée}} &= C \ln\left(\frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}\right) \\ &= C \ln\left(1 + \frac{(T_{10} - T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}\right) \\ &\approx C \ln\left(1 + \frac{\delta T^2}{4T_1^2}\right) \approx C \frac{\delta T^2}{4T_1^2}. \end{aligned}$$

• Le fait que l'entropie créée soit en  $\delta T^2$  est très important. Il justifie le fait qu'on peut approcher un échange thermique idéal (ou réversible, c'est-à-dire sans création d'entropie) par une succession d'échanges thermiques entre des systèmes à températures très proches l'une de l'autre (doc. 22).



**Doc. 22.** Approche de la réversibilité en électricité : L'équation électrique du circuit est  $e = e' + Ri$ .

L'énergie fournie par le générateur (1) pendant la durée  $\Delta t$  est  $W = e.i \Delta t$  ; l'énergie reçue par le générateur (2) est  $W' = e' . i \Delta t$  et l'énergie dissipée par effet Joule  $W_J = R i^2 . \Delta t$ . Pour une valeur de

$W'$  donnée, le rapport  $\frac{W_J}{W'} = \frac{Ri}{e'}$  peut être rendu aussi petit que l'on veut à condition de faire tendre  $i$  vers 0 et  $\Delta t$  vers l'infini. Ceci correspond au cas idéal où  $W' = W$ .

Les machines thermiques (moteurs à essence, moteurs diesel, réfrigérateurs, pompes à chaleur) fonctionnent toutes suivant le principe d'un fluide transférant de l'énergie thermique à plusieurs sources de manière cyclique et échangeant du travail avec l'extérieur. La relation du § 4.3.2.2. est alors applicable et le cas limite idéal de la réversibilité est un modèle simple d'approche de tels dispositifs (cf. chapitre 7).

## 4.4. Échange de travail et irréversibilité

### 4.4.1. Expérience historique de Joule

Calculons la variation d'entropie du système [eau, calorimètre] dans l'expérience historique de Joule d'équivalence travail-chaleur étudiée au chapitre 4. Soit  $T_0$  la température initiale du système [eau, calorimètre] et  $T_1$  sa température finale. Notons  $C$  la capacité calorifique de ce système assimilé à une phase condensée idéale.

Sa variation d'entropie est donnée par :

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) > 0$$

car le système s'échauffe.

Le calorimètre est isolé thermiquement. Il n'y a donc pas de transfert thermique et l'entropie d'échange est nulle.

Nous en déduisons :

$$\mathcal{S}_{\text{créée}} = C \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) > 0.$$

Remarquons que pendant toute la durée de l'expérience, le système étudié est hors équilibre à cause des mouvements turbulents dans l'eau. La variation d'entropie ne peut être calculée que parce que  $S$  est une fonction d'état et que les états initial et final sont des états d'équilibre thermodynamique.

### Quelles sont les causes d'irréversibilité ?

L'eau du calorimètre exerce sur les palettes une force de frottement fluide. De plus, des frottements internes apparaissent à l'intérieur de l'eau à cause de sa viscosité.

La force de frottement visqueux s'exerçant sur un solide en mouvement dans un fluide vérifie une loi phénoménologique (c'est-à-dire obtenue à partir d'expériences) du type :

$$\vec{F} = -k(v)\vec{v} = -k(v)\frac{\overrightarrow{dOM}}{dt}$$

où  $k(v)$  est une fonction de la vitesse positive. La puissance de cette force :

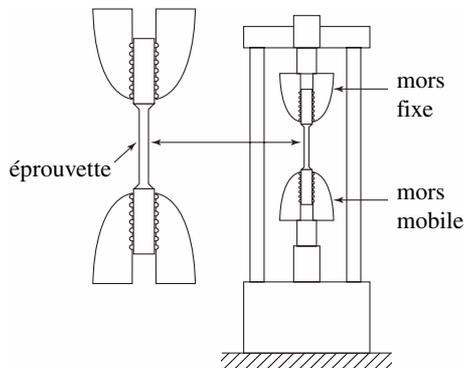
$$\vec{F} \cdot \vec{v} = -k(v)|\vec{v}|^2$$

est toujours négative ce qui traduit l'irréversibilité de l'évolution du système.

Nous pouvons dire que, dans ce phénomène irréversible, de l'énergie mécanique est dégradée en énergie d'agitation thermique.

D'autres causes d'irréversibilité mécaniques existent, notamment :

- le frottement de deux solides l'un sur l'autre ;
- l'élongation inélastique d'un fil élastique ou d'un cylindre métallique pouvant conduire à sa rupture (*doc. 23*).



Dispositif de traction sur une éprouvette (cylindre) métallique



Structure grossie 300 fois montrant l'inhomogénéité de la structure métallique après traction.

**Doc. 23.** Lors d'un essai en traction sur un cylindre métallique (éprouvette), à partir d'une valeur particulière de la force de traction, la déformation du métal n'est plus homogène et il n'est plus à l'équilibre thermodynamique interne dans la mesure où ses paramètres d'état ne sont pas uniformes.

### 4.4.2. Première expérience de Joule

Avant d'avoir mis au point son expérience avec des masses, Joule a utilisé une résistance électrique pour transférer du travail d'origine électrique à un système [eau, calorimètre, résistance]. L'expérience est en effet beaucoup plus simple à mettre en œuvre que celle avec les masses.

La nature de l'échange de travail n'intervient pas dans le calcul que nous avons fait au paragraphe précédent. L'entropie créée est identique. Il existe donc des phénomènes irréversibles dans le système [eau, calorimètre, résistance].

Parmi les causes d'irréversibilité, il y a bien sûr celles liées aux échanges thermiques entre la résistance et l'eau du calorimètre.

Au niveau électrique, la cause de l'irréversibilité est liée à l'effet Joule dans la résistance. Nous avons déjà remarqué dans l'*Application 1* que le passage d'un courant électrique dans un conducteur ohmique est irréversible.

Remarquons, qu'une fois encore, cette cause d'irréversibilité est liée à une loi phénoménologique, la loi d'Ohm :  $u = Ri$ .

**Dans toutes ces transformations où l'échange de travail est associé à un phénomène irréversible, les systèmes thermodynamiques que nous avons étudiés ne sont pas à l'équilibre thermodynamique interne pendant leur évolution. Parler de variation d'entropie entre deux états d'équilibre infiniment proches est impossible et, en conséquence, écrire**

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ une erreur très grave.}$$

### 4.5. Détentes

Nous considérons dans ce paragraphe que le fluide étudié peut être assimilé à un gaz parfait de rapport  $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$ .

#### 4.5.1. Détente de Joule-Gay-Lussac

Intéressons-nous à la variation d'entropie d'un système gazeux subissant la détente de Joule-Gay-Lussac.

Le récipient où est initialement le gaz est de volume  $\frac{V}{2}$ , le volume final occupé par le gaz est  $V$ .

Rappelons que, pour la détente de Joule-Gay-Lussac, le travail et la chaleur échangés avec le milieu extérieur sont nuls ; les récipients sont supposés indéformables et parfaitement calorifugés.

Le système gazeux qui subit cette détente est passé d'un état initial  $\left(T, \frac{V}{2}\right)$  à un état final  $(T, V)$  puisque la détente se fait sans variation de température pour un gaz parfait (doc. 24).

La variation d'entropie du gaz est donnée par une des relations du § 3.2.1.

L'utilisation des variables  $(T, V)$  est préférable :

$$S(V, T) = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(V_0, T_0).$$

D'où  $\Delta S = nR \ln(2)$ .

Le système étant isolé,  $\Delta S = \mathcal{J}_{\text{créée}}$ . Cette quantité est positive conformément au deuxième principe.

Ceci confirme que la détente de Joule-Gay-Lussac est irréversible.

Quelles sont les causes d'irréversibilité ?

Pendant son évolution, le gaz est hors équilibre thermodynamique : sa pression et sa température ne sont pas uniformes. Localement, la vitesse moyenne du gaz est non nulle, les forces de viscosité vont progressivement annuler cette vitesse.

#### 4.5.2. Détente de Joule-Thomson

Étudions maintenant une détente de Joule-Thomson de la pression  $P_1$  à la pression  $P_2$  avec  $P_2 < P_1$  (doc. 25).

Prenons pour système le gaz de la tranche  $ADA'D'$  à l'instant  $t$  et la paroi poreuse.

À l'instant  $t'$ , la tranche de gaz s'est déplacée en  $BCB'C'$ .

La variation d'entropie de ce système fermé est égale à la différence d'entropie de la tranche  $A'B'C'D'$  et de la tranche  $ABCD$  car le régime est permanent et les entropies de la tranche  $BCA'D'$  et de la paroi poreuse sont constantes.

Soit  $n$  le nombre de moles de gaz dans  $ABCD$ , c'est aussi le nombre de moles dans  $A'B'C'D'$  car le nombre de moles de gaz dans  $BCA'D'$  reste constant.

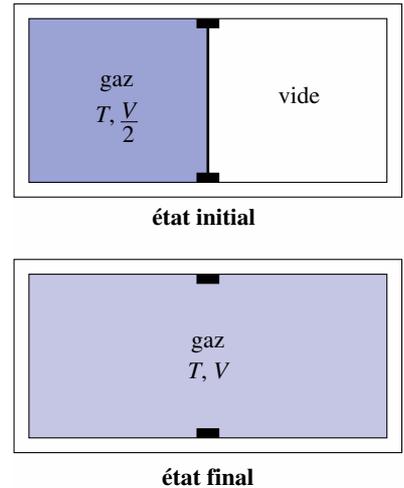
L'entropie de  $n$  moles de gaz est donnée par la relation du § 3.2.1 :

$$S(P, T) = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0).$$

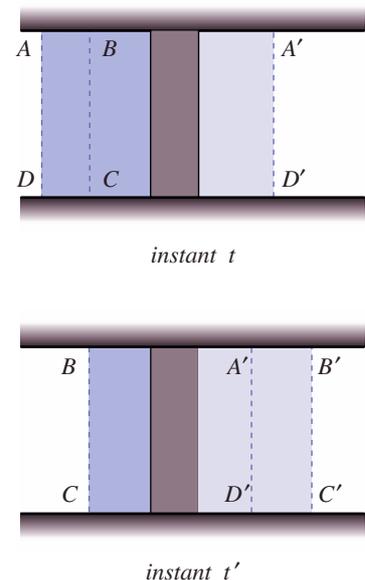
D'où  $\Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) > 0$  car  $P_2 < P_1$ .

Le système est thermiquement isolé donc  $\Delta S = \mathcal{J}_{\text{créée}}$ .

Ceci confirme l'irréversibilité de la détente de Joule-Thomson.



Doc. 24. Détente de Joule-Gay-Lussac.



Doc. 25. Détente de Joule-Thomson.

La création d'entropie s'effectue au niveau de la paroi poreuse. Les frottements du gaz au niveau de la paroi poreuse et les transferts thermiques à l'intérieur de cette paroi sont les sources d'irréversibilité.

L'expression de l'entropie  $\mathcal{S}_{\text{créée}} = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$  montre que, non seulement, la détente est irréversible mais que l'opération inverse, c'est-à-dire un écoulement du fluide dans le sens des pressions croissantes  $P_1 < P_2$  est thermodynamiquement impossible.

#### 4.5.3. Vers une détente monotherme idéale

##### 4.5.3.1. Détente monotherme à pression extérieure constante

Les deux détentes envisagées auparavant sont toutes les deux monothermes et adiabatiques dans le modèle du gaz parfait. Elles sont irréversibles. Est-il possible d'envisager une détente monotherme tendant vers une détente idéale où  $\mathcal{S}_{\text{créée}}$  est nulle ?

Nous remarquons que l'expression de l'entropie créée dans la transformation de l'Application 9, page suivante, n'interdit ni la détente  $P_1 > P_2$  ni la compression  $P_1 < P_2$  puisqu'elle est positive quel que soit le rapport de ces deux pressions.

Ce n'est pas le cas pour les détentes de Joule.

Prenons le cas particulier d'une détente infinitésimale.

Si  $P_1$  et  $P_2$  sont proches, posons  $\varepsilon = \frac{P_2}{P_1} - 1$  et faisons un développement limité au premier ordre non nul de  $\mathcal{S}_{\text{créée}}$  ce qui correspond ici au deuxième ordre (cf. l'Application 9) :

$$\mathcal{S}_{\text{créée}} = nR \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 - \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \right) = nR(\varepsilon - \ln(1 + \varepsilon)) \approx nR \frac{\varepsilon^2}{2}$$

car  $\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2}$  au deuxième ordre en  $x$ .

Suivant les conditions extérieures, la transformation envisagée ici peut être une compression ( $\varepsilon > 0$ ) ou une détente ( $\varepsilon < 0$ ). L'entropie créée est toujours positive. Si nous comparons à l'entropie créée dans une détente de Joule-Thomson équivalente :

$$\mathcal{S}_{\text{créée}} = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \approx -nR\varepsilon$$

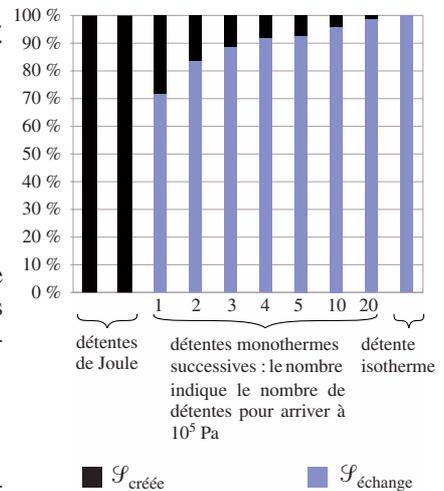
la détente de Joule-Thomson est spontanée, la compression  $\varepsilon > 0$  est thermodynamiquement impossible car elle conduirait à une entropie créée négative.

Observons ce que devient l'entropie créée lors d'une succession de  $N$  détentes monothermes où la pression extérieure prend les  $N$  valeurs successives

$$P_k = P_1 + k \frac{P_2 - P_1}{N}$$

En utilisant le résultat donnant les entropies d'échange et créée pour une détente de  $P_k$  à  $P_{k+1}$ , il est possible de calculer la somme de ces entropies pour l'ensemble des  $N$  détentes. Le résultat correspond au document 26.

Nous remarquons que quand  $N$  augmente, l'entropie d'échange augmente et l'entropie créée par l'ensemble des détentes diminue. Pour 20 détentes successives, elle ne représente plus que 2 % de la variation totale d'entropie. Elle tend vers 0 quand  $N$  tend vers l'infini.

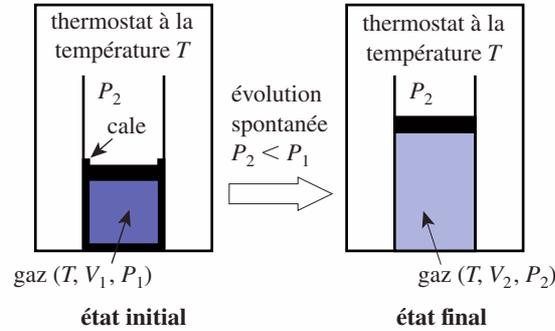


**Doc. 26.** Entropie d'échange et entropie créée pour différentes détentes d'une mole de gaz assimilé à un gaz parfait ( $\gamma = 1,4$ ) d'une pression  $2 \cdot 10^5$  Pa à  $10^5$  Pa à la température de 300 K. Pour toutes ces détentes,  $\Delta S$  est le même car les états initial et final sont identiques. Remarque que l'entropie créée diminue quand le nombre de détentes monothermes augmente, le cas limite correspond à la détente isotherme.

# Application 9

## Compression ou détente monotherme brutale

Soit un système constitué de  $n$  moles de gaz parfait, de capacité calorifique molaire  $C_{V,m}$  constante (doc. 27).



**Doc. 27.** Évolution monotherme d'un gaz.

Ce gaz est enfermé dans un cylindre de section  $S$ , surmonté d'un piston de masse négligeable pouvant se déplacer sans frottement solide ni fluide ; les parois sont diathermanes et l'ensemble est enfermé dans un thermostat de température  $T$ . La pression au-dessus du piston est  $P_2$  constante. L'état initial du gaz où le piston est bloqué est  $(P_1, V_1, T)$ . Libérons les cales. Le système oscille et finit par s'arrêter. L'état final est un état d'équilibre thermique et mécanique du gaz  $(P_2, V_2, T)$ .

1) Peut-on qualifier cette transformation d'isotherme ? de monotherme ?

2) Calculer la valeur du volume final en fonction de  $V_1, P_1$  et  $P_2$ .

3) Déterminer le travail et le transfert thermique reçus par le gaz.

4) Calculer l'entropie d'échange et l'entropie créée du gaz. Comment dépend le signe de ces grandeurs des valeurs relatives de  $P_1$  et  $P_2$  ? Commenter ce résultat

1) La transformation est brutale. le gaz n'est pas à l'équilibre thermodynamique interne pendant son évolution. Sa température n'est donc pas uniforme et la transformation n'est pas isotherme.

En revanche, les températures initiale et finale sont égales à celle du thermostat  $T$ , la transformation est **monotherme** (brutale).

2) L'équation d'état du gaz parfait donne, puisque les températures initiale et finale sont égales :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{soit} \quad V_2 = \frac{P_1}{P_2} V_1.$$

3) La pression exercée par le piston sur le gaz est  $P_2$  car le piston est sans masse et sans frottements. Le travail fourni au gaz est donc :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P_2 dV = P_2(V_1 - V_2) = (P_2 - P_1)V_1.$$

Le transfert thermique n'est pas calculable directement comme c'est souvent le cas.

Utilisons le premier principe  $\Delta U = W + Q = 0$  car  $U$  n'est fonction que de  $T$  (gaz parfait) et la transformation est monotherme ; d'où :

$$Q = -W = (P_1 - P_2)V_1.$$

4) Le thermostat est à température constante  $T$  donc :

$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{(P_1 - P_2)V_1}{T} = nR \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)$$

car  $P_1 V_1 = nRT$ .

Pour calculer l'entropie créée, il est nécessaire d'utiliser la relation  $\Delta S = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}}$  et donc de calculer  $\Delta S$ .

$S$  est une fonction d'état. Nous pouvons utiliser l'expression  $S(P, T)$  donnée au § 3.2.2. :

$$S(P, T) = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0)$$

$$\text{d'où} \quad \Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

$$\text{Nous en déduisons} \quad \mathcal{S}_{\text{créée}} = nR \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 - \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\right).$$

Nous remarquons que  $\mathcal{S}_{\text{créée}}$  est toujours positive car elle est du type  $(x - 1) - \ln(x)$  (cf. § 4.3.1.). Ceci traduit l'irréversibilité de la transformation interne au gaz.

En revanche, le signe de  $\mathcal{S}_{\text{échange}}$  dépend des valeurs relatives de  $P_1$  et  $P_2$ .

- Si  $P_2 > P_1$ ,  $\mathcal{S}_{\text{échange}} < 0$  car le système cède de la chaleur à l'extérieur  $Q < 0$ .

- Si  $P_2 < P_1$ ,  $\mathcal{S}_{\text{échange}} > 0$  car le système reçoit de la chaleur de l'extérieur  $Q > 0$ .

L'irréversibilité de la transformation est due aux frottements fluides internes au gaz pendant la détente ou la compression et aux échanges thermiques avec l'extérieur, la température dans le gaz n'étant pas uniforme pendant la transformation.

Une détente idéale peut être approchée par succession d'une infinité de détentes infinitésimales brutales où les échanges d'énergie ne sont pas réversibles. Cet ensemble de détentes brutales monothermes tend à approcher une détente isotherme (*doc. 26*).

#### 4.5.3.2. Détente isotherme

Rappelons que le préfixe **iso** suppose que le système reste toujours infiniment proche d'un état d'équilibre thermodynamique interne (*doc. 28*). Calculons d'abord le travail et le transfert thermique échangés.

Le travail des forces de pressions dans une transformation lente du système fluide est donné par  $W = \int_{V_1}^{V_2} -P dV$  (*cf. chapitre 4*).

La transformation est isotherme et  $V = \frac{nRT}{P}$  et  $dV = -\frac{nRT}{P^2} dP$  d'où :

$$W = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

La transformation est isotherme et  $U$  n'est fonction que de  $T$ , d'où :

$$\Delta U = W + Q = 0, \text{ soit } Q = -W = -nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

La variation d'entropie est calculée à partir de l'expression  $S(T, V)$  et vaut  $\Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$  (calcul identique à celui de l'Application 9).

Calculons l'entropie d'échange lors de cette transformation. Les échanges thermiques s'effectuent avec le thermostat de température  $T$  d'où :

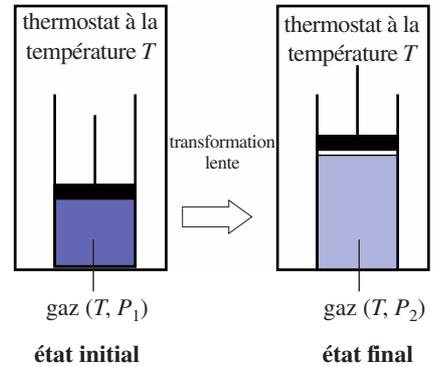
$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

Nous déduisons l'entropie créée à partir de la relation :

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}}, \text{ soit } \mathcal{S}_{\text{créée}} = 0.$$

Nous vérifions ainsi que cette détente est réversible.

Remarquons que, pour toutes les détentes étudiées ici, la variation d'entropie du gaz a la même forme, en revanche, les échanges énergétiques  $W$ ,  $Q$  et les entropies d'échange et créée sont différentes.



**Doc. 28.** Détente isotherme d'une pression  $P_1$  à une pression  $P_2$ .

## 5 Interprétation statistique de l'entropie

### 5.1. Étude de la détente de Joule-Gay-Lussac

Intéressons-nous à nouveau à la détente de Joule-Gay-Lussac subie par un gaz supposé parfait dans le cas de deux réservoirs identiques (*cf. § 4.5.1*).

Appelons  $N$  le nombre de molécules du gaz. Le nombre de moles correspondant est  $\frac{N}{N_A}$  où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. Dans cette détente :

$$\Delta S = nR \ln 2 = \frac{N}{N_A} R \ln 2.$$

### 5.1.1. Caractéristiques macroscopiques

Le premier principe indique que l'énergie interne totale du gaz est constante puisque le système est isolé du milieu extérieur. Ceci conduit à l'égalité des températures finale et initiale puisque le gaz est parfait.

Le critère d'évolution donné par le deuxième principe indique le seul sens d'évolution possible du système à partir de l'état initial lorsqu'on le libère de sa contrainte : à l'équilibre correspondant à l'état final, il occupe la totalité du volume accessible et la variation d'entropie est donnée par  $\Delta S = nR \ln 2$ .

Cependant, l'étude faite jusqu'à présent ne s'intéresse qu'aux grandeurs macroscopiques du système. Nous allons voir qu'une étude statistique de la distribution particulière entre les deux réservoirs pour l'état final permet de donner une interprétation microscopique du deuxième principe.

### 5.1.2. Analyse statistique de l'état final du gaz

Soit un état final possible du gaz, abstraction faite du deuxième principe, et ne tenant compte que de la répartition des molécules entre les deux compartiments. Soit  $X$  la variable donnant le nombre de particules du premier compartiment.

Si le premier réservoir contient  $k$  particules, l'autre en contient donc  $N - k$ . Notons cet état ( $X = k$ ) (doc. 29).

Toutes les particules sont identiques, mais nous les supposons discernables, c'est-à-dire que nous sommes capables de savoir, pour un état final possible du gaz, où se trouve chaque particule.

Considérons  $N = 3$  pour illustrer notre propos, et appelons  $A$ ,  $B$  et  $C$  les trois particules.

L'état ( $X = 3$ ) et l'état ( $X = 0$ ) correspondent à une distribution unique des particules (doc. 30).

En revanche, l'état ( $X = 1$ ) [ou l'état ( $X = 2$ )] peut être décrit par trois distributions différentes puisque les particules sont discernables (doc. 31).

Ces trois distributions correspondent bien au même état et sont équivalentes puisque les particules sont identiques.

Nous avons ainsi différencié les états ( $X = k$ ) ( $k$  variant de 0 à  $N$ ) qui sont les états macroscopiquement accessibles au gaz, appelés macroétats, et les possibilités de réaliser ces macroétats au niveau microscopique correspondant à des microétats du système.

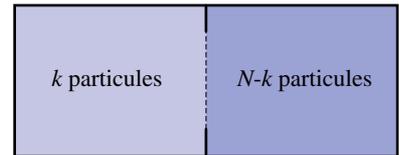
Si nous nous intéressons à  $N$  particules, le macroétat ( $X = k$ ) du système peut être réalisé de  $C_N^k = \frac{N!}{(N-k)!k!}$  manières différentes qui correspondent à l'ensemble des microétats associés au macroétat ( $X = k$ ).

Le nombre de microétats associés à un même macroétat est appelé **nombre de complexion** du macroétat ( $X = k$ ). Nous le noterons  $\Omega(k)$ .

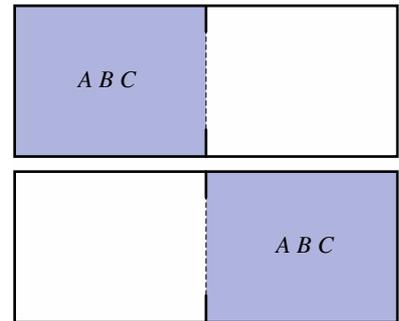
### 5.1.3. Probabilité d'un macroétat

Nous admettons que tous les microétats d'un système isolé ont la même probabilité d'être réalisés. Cette hypothèse porte le nom « d'hypothèse microcanonique ».

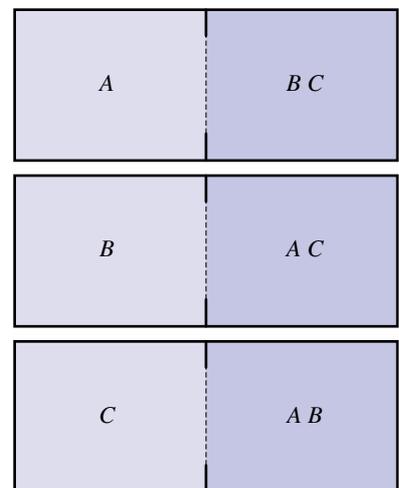
Chaque particule ayant deux possibilités de répartition, il y a au total  $2^N$  microétats équiprobables.



**Doc. 29.** Définition d'un état ( $X = k$ ) avec  $N$  particules discernables.



**Doc. 30.** Avec  $N = 3$ , il n'existe qu'un état ( $X = 3$ ) et un état ( $X = 0$ ).



**Doc. 31.** Avec  $N = 3$ , il existe trois états ( $X = 1$ ) [ou ( $X = 2$ )].

En revanche, un macroétat est d'autant plus probable que le nombre de microétats qui lui est associé est grand.

Comme ceux-ci sont équiprobables, la probabilité associée à un état macroscopique donné est proportionnelle au nombre de complexion soit :

$$p(X = k) = \frac{\Omega(k)}{2^N} = \frac{C_N^k}{2^N} \text{ probabilité d'observer l'état } (X = k).$$

### 5.1.4. Équilibre expérimental et probabilité

Nous avons déjà étudié dans l'Application 1 du chapitre 1 ce type de loi de répartition de probabilité.

Le nombre moyen de particules par compartiment est  $E(X) = \frac{N}{2}$  et l'écart type  $\sigma(X) = \frac{\sqrt{N}}{2}$ .

La valeur  $X = \frac{N}{2}$  correspond de plus au maximum de la loi de probabilité.

Expérimentalement,  $X = \frac{N}{2}$  correspond à l'état d'équilibre final, observé à des fluctuations non observables près, si le nombre de molécules est grand.

Ainsi le macroétat de probabilité maximale correspond à l'état final réellement observé lors de la détente de Joule-Gay-Lussac.

### 5.1.5. Nombre de complexion et entropie

L'entropie est maximale lorsque le système atteint l'état d'équilibre d'après le second principe de la thermodynamique. Cela correspond au nombre de complexion maximal dans l'analyse statistique que nous venons de réaliser.

Vérifions que la formule  $S = k_B \ln(\Omega)$ , où  $k_B$  est une constante introduite pour des raisons d'unités et  $\Omega$  le nombre de microétats réalisant le macroétat étudié, est compatible avec les propriétés suivantes de l'entropie.

- *Extensivité* : pour deux systèmes sans interaction, le nombre de microétats réalisant le macroétat du système (1) de nombre de complexion  $\Omega_1$  et le macroétat du système (2) de nombre de complexion  $\Omega_2$  est  $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ . Nous vérifions donc que  $S_1 + S_2 = S_{1 \cup 2}$ .

- *Être homogène* à des  $[J \cdot K^{-1}]$  et vérifier  $\Delta S = \frac{N}{N_A} R \ln(2)$  pour la détente de Joule-Gay-Lussac.

Dans l'état initial toutes les molécules sont dans le compartiment (1) soit :

$$\Omega_i = \Omega(X = N) = 1.$$

Dans l'état final le plus probable,  $X = \frac{N}{2}$  soit :

$$\Omega_f = \Omega\left(X = \frac{N}{2}\right) = C_N^{N/2} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!}.$$

La formule de Stirling donne une approximation de  $\ln(N!)$  pour  $N$  grand  $\ln(N!) \approx N(\ln(N) - 1)$ . Nous en déduisons une forme approchée de  $\Delta S$  :

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln\left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i}\right) = k_B \left( \ln(N!) - 2 \ln\left(\frac{N}{2}\right)! \right) \\ &\approx k_B \left( N(\ln(N) - 1) - 2 \frac{N}{2} \left( \ln\left(\frac{N}{2}\right) - 1 \right) \right) = N k_B \ln 2. \end{aligned}$$

L'identification est donc possible avec  $k_B = \frac{R}{N_A}$ .

Le facteur  $k_B$  a été introduit par le physicien Ludwig Boltzmann vers 1870 et porte le nom de constante de Boltzmann.

Nous avons donc construit une fonction statistique,  $k_B \ln \Omega$ , qui possède, pour la détente étudiée, les propriétés de l'entropie.

Le modèle développé ici est bien entendu très simplifié ; il ne tient compte que de la distribution des particules dans les deux réservoirs sans se préoccuper de la distribution des positions et des vitesses des particules à l'intérieur d'un même réservoir.

## 5.2. Entropie statistique

Nous admettons que l'état d'équilibre quelconque d'un système thermodynamique est décrit par la donnée de son nombre de complexion  $\Omega$ , donc par la donnée du nombre de microétats associés au macroétat considéré. L'entropie statistique est définie pour cet état par :

$$S = k_B \ln \Omega$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\Omega$  est le nombre de microétats réalisant le macroétat étudié.

Donnons l'interprétation statistique du deuxième principe. Soit un système isolé que nous libérons de sa contrainte initiale ; un état final possible du système a une probabilité d'autant plus grande d'être réalisé que le nombre de complexion qui lui est associé est grand.

L'état final le plus probable est celui qui est observé expérimentalement, non pas parce que les autres états sont « interdits », mais parce que leur probabilité de réalisation est faible.

Dans le cas de la détente de Joule-Gay-Lussac, une fois la contrainte supprimée, la probabilité  $p(n = N)$  que toutes les molécules reviennent dans le premier compartiment est  $2^{-N}$ . Pour une mole de gaz  $N = 6 \cdot 10^{23}$ , ceci donne une probabilité de l'ordre de grandeur de  $\frac{1}{10^{10^{23}}}$ . Même en attendant un temps égal à l'âge de l'univers, nous ne verrons pas le système revenir dans cet état.

Si nous regardons le *document 32*, la séquence proposée ne se réalise pas parce qu'elle est très improbable, mais elle pourrait « éventuellement » se produire.

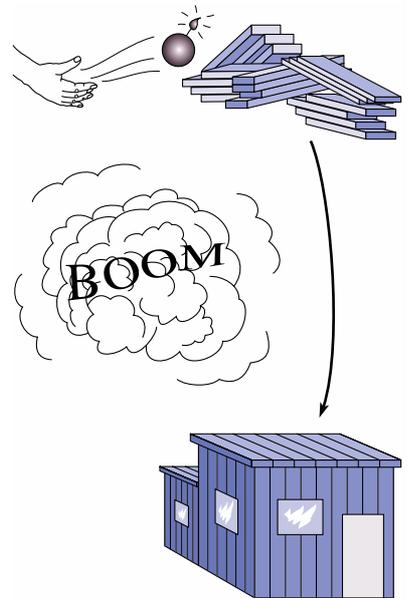
On dit aussi que **l'entropie est une fonction croissante du « désordre »** dans la mesure où le « désordre » correspond à un grand nombre de microétats pour un macroétat donné : ranger dix paires de chaussettes dans un seul tiroir (parce qu'il n'y en a qu'un) semble plus ordonné que de les ranger au hasard dans cinq tiroirs.

## 5.3. Troisième principe de la thermodynamique

Lors des précédents paragraphes, nous n'avons calculé que des variations d'entropie, mais nous avons signalé l'existence de tables thermodynamiques donnant des valeurs d'entropie de corps purs. Ce n'est pas le cas pour l'énergie interne et l'enthalpie définies à une constante additive près.

L'établissement de ces tables suppose l'existence d'une valeur commune de référence pour l'entropie. Cette valeur est fixée par le troisième principe de la thermodynamique ou principe de Nernst.

**Principe de Nernst : l'entropie de tout système thermodynamique tend vers 0 quand sa température tend vers 0.**



**Doc. 32.** En thermodynamique statistique, une telle évolution est très improbable mais pas impossible !

Ce principe peut être interprété à partir de la définition statistique de l'entropie car celle-ci est définie de façon absolue à partir du nombre de complexion d'un système.

Si le nombre de microétats associés à un macroétat donné est égal à 1, l'entropie statistique de ce système est nulle. Cette valeur n'est pas fonction du type de système étudié et correspond donc à la référence cherchée.

À quoi correspond l'état macroscopique d'un système décrit par un seul microétat ? Ce système est alors « figé » dans son état d'énergie minimale ou état fondamental.

Quand la température d'un système est nulle, seul l'état d'énergie la plus basse est occupé.

Nous pouvons remarquer que le principe de Nernst fait référence à la température nulle, appelée zéro absolu. De nombreuses recherches, depuis plus d'un siècle, sont menées pour atteindre les très basses températures. Mais nous pouvons admettre, en accord avec l'expérience, qu'un nombre fini d'évolutions ne peut permettre d'atteindre le zéro absolu, et donc la valeur zéro de l'entropie qui ne sont que des limites théoriques.

Le tableau (doc. 33) donne une idée de l'évolution des recherches poursuivies depuis un siècle pour l'obtention de très basses températures. Seules les principales étapes sont mentionnées ici.

date	chercheurs	pays	méthode d'obtention	T
1852	Joule Thomson	Angleterre	Refroidissement de CO <sub>2</sub> par détente de 2 bar à 1 bar à enthalpie constante. Cette température de -0,26 °C n'est pas remarquable en elle-même, mais le procédé correspondant a permis d'effectuer les trois expériences suivantes.	-0,26 °C
1883	Wroblewski Olszewski	Pologne	Utilisation de l'effet Joule-Thomson pour la liquéfaction du diazote et du dioxygène.	77,3 K
1898	Dewar	Angleterre	Utilisation de l'effet Joule-Thomson pour la liquéfaction du dihydrogène.	20,4 K
1908	Kammerlingh-Onnes	Pays-Bas	Utilisation de l'effet Joule-Thomson pour la liquéfaction de l'hélium. Vaporisation de l'hélium liquide sous pression réduite.	4,2 K 0,84 K
1926-1933	Debye Giauche Mac Dougall	Pays-Bas Canada États-Unis	Désaimantation adiabatique du sulfate de gadolinium.	0,25 K
1950	laboratoire Kammerlingh-Onnes	Pays-Bas	Même méthode que l'exemple précédent avec du nitrate de cérium et de magnésium.	10 mK
1956	Kurti Simon	Angleterre	Désaimantation de substances possédant des propriétés paramagnétiques dues à leur spin nucléaire. Cette température n'a pu être maintenue plus de quelques minutes.	20 μK
1983	Prossati	Pays-Bas	Refroidissement d'un mélange <sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He et obtention de « froid continu » par opposition à l'obtention de « pointes de froid » comme dans les techniques précédentes.	2 mK

**Doc. 33.** Obtention de très basses températures.

Les recherches actuelles tendent vers l'utilisation de laser pour ralentir des atomes par un faisceau de photons, on espère ainsi atteindre des températures de l'ordre du nK (nano kelvin)...

Il faut noter qu'au-delà de leur intérêt théorique, ces expériences ont eu un impact énorme sur divers domaines physiques et techniques :

- transport de gaz liquéfiés ;
- supraconductivité de certaines substances avec ses applications à l'électronique et au magnétisme notamment ;
- découvertes de propriétés particulières telles que la superfluidité de l'hélium 4.

## CQFR

## ● RÉVERSIBILITÉ ET IRRÉVERSIBILITÉ

Soit un système ( $S$ ) *isolé* subissant une transformation entre deux états (1) et (2) quelconques. Cette transformation est dite réversible si une modification infinitésimale des paramètres du système dans l'état (2) ramène le système dans l'état (1).

## ● DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

• **Énoncé**

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

- l'entropie d'un système *isolé* croît jusqu'à l'établissement d'un état d'équilibre. Elle est alors maximale ;
- l'entropie d'un système est une *grandeur extensive*.

• **Température thermodynamique**

Température thermodynamique :  $\frac{1}{T_{\text{thermo}}} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$  et  $T_{\text{thermo}} = T_{\text{absolue}} = T$ .

Cette définition impose l'unité de la fonction entropie,  $S$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

• **Pression thermodynamique**

Pression thermodynamique :  $\frac{P_{\text{thermo}}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$  et  $P_{\text{thermo}} = P$ .

• **Identité thermodynamique**

L'identité thermodynamique lie les différentielles de l'énergie interne  $U$  et de l'entropie  $S$ . Pour un système fermé régi par une équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ , elle a pour expression :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \quad \text{ou encore} \quad dU = TdS - PdV.$$

De même, la différentielle de l'enthalpie s'écrit :  $dH = TdS + VdP$ .

*Remarque* : Ces relations ne sont pas des équations de bilan mais des relations mathématiques entre les différentielles de  $U$ ,  $V$  et  $S$ . Elles n'introduisent pas de critère d'évolution.

## ● ENTROPIE DU GAZ PARFAIT

• **Expressions différentielles de l'entropie. Variation d'entropie**

$$dS = nR \left( \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) = n \left( C_{V,m} \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right) \quad (1)$$

$$dS = nR \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) = n \left( C_{P,m} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right) \quad (2)$$

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \left( \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right) = n \left( C_{V,m} \frac{dP}{P} + C_{P,m} \frac{dV}{V} \right) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} S(V, T) &= n \frac{R}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(V_0, T_0) \\ &= n C_{V,m} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + S(V_0, T_0) \end{aligned} \quad (1)$$

## CQFR

$$\begin{aligned}
 S(P, T) &= n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0) \\
 &= nC_{P, m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0)
 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 S(P, V) &= n \frac{R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(P_0, V_0) \\
 &= nC_{V, m} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + nC_{P, m} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(P_0, V_0)
 \end{aligned} \quad (3)$$

si  $\gamma$  est indépendant de la température.

## Loi de Laplace

Un gaz parfait suit la loi de Laplace au cours d'une évolution isentropique où  $\gamma$  est supposé constant :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad T_1^\gamma P_1^{\gamma-1} = T_2^\gamma P_2^{\gamma-1}, \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma.$$

## ● ENTROPIE ET ÉCHANGES THERMIQUES

### • Cas d'une transformation infinitésimale

Pour un système fermé décrit par l'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ , la variation d'entropie au cours d'une transformation infinitésimale entre deux états d'équilibre thermodynamique interne est reliée à l'énergie thermique échangée par la formule :  $\delta Q = T dS$ .

Le deuxième principe différencie les deux types d'échanges énergétiques possibles d'un système : transfert d'énergie thermique et travail.

## ● ENTROPIE ET RÉVERSIBILITÉ

### • Réversibilité pour un système isolé

La transformation d'un système **isolé** est réversible si la variation d'entropie du système au cours de la transformation est nulle et réciproquement. Cette transformation réversible est *idéale* et peut, au mieux, être *approchée* dans la réalité.

### • Sources idéales d'énergie

« **Source de chaleur idéale** » : la température  $T_e$  d'un thermostat reste constante au cours du temps et, dans une transformation quelconque, sa variation d'entropie est donnée par  $\Delta S_e = \frac{Q_e}{T_e}$  où  $\Delta S_e$  est sa variation d'entropie et  $Q_e$  l'énergie thermique reçue par le thermostat au cours de la transformation envisagée.

« **Source de travail idéale** » : l'entropie d'une source de travail idéale reste constante au cours d'une transformation quelconque, ou, ce qui est équivalent, sa variation d'entropie est nulle au cours d'une transformation quelconque.

### • Réversibilité pour un système couplé avec l'extérieur

Une transformation sera dite réversible pour un système ( $S$ ) non isolé couplé avec une source de chaleur et une source de travail idéales si cette transformation est réversible pour le système isolé comprenant ( $S$ ) et les sources de chaleur et de travail idéales.

## CQFR

## ● BILAN ENTROPIQUE ET CAUSES D'IRRÉVERSIBILITÉ

● *Bilan entropique pour un système isolé*

L'entropie d'un système isolé croît au cours d'une transformation quelconque :  $\Delta S = \mathcal{S}_{\text{créée}}$ .

$\mathcal{S}_{\text{créée}}$  représente la création d'entropie due au caractère irréversible de l'évolution.

Pour une transformation irréversible :  $\mathcal{S}_{\text{créée}} > 0$  ou  $\Delta S > 0$ . Pour une transformation réversible :  $\mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$  soit  $\Delta S = 0$ .

● *Bilan entropique pour un système couplé avec l'extérieur***Cas d'une transformation infinitésimale**

Pour une transformation infinitésimale d'un système fermé quelconque en contact thermique avec une source de chaleur idéale à la température  $T_e$  et échangeant du travail avec une source de travail idéale :

$$dS = \delta \mathcal{S}_{\text{échange}} + \delta \mathcal{S}_{\text{créée}}$$

avec  $\delta \mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T_e}$  appelée entropie d'échange et  $\delta \mathcal{S}_{\text{créée}} \geq 0$  entropie créée.

Si  $\delta \mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$ , la transformation est dite réversible.

**Cas d'une transformation quelconque**

Dans une transformation quelconque d'un système ( $S$ ) couplé à une source de chaleur idéale de température  $T_e$  et une source de travail idéale, la variation d'entropie se met sous la forme :

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}}$$

Le terme d'entropie d'échange est défini par  $\mathcal{S}_{\text{échange}} = \int \frac{\delta Q}{T_e}$ .

L'intégrale est calculée le long du chemin réellement suivi par le système lors de son évolution.

$\mathcal{S}_{\text{créée}}$  représente la création d'entropie due au caractère irréversible de l'évolution.

Pour une transformation irréversible,  $\mathcal{S}_{\text{créée}} > 0$ . Pour une transformation réversible,  $\mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$  et

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

● *Causes d'irréversibilité*

– dues aux échanges thermiques : irréversible dues à l'inhomogénéité de la température ;

– dues aux échanges de travail : irréversibilité due aux frottements.

Dans toutes ces transformations où l'échange de travail est associé à un phénomène irréversible, les systèmes thermodynamiques ne sont pas à l'équilibre thermodynamique interne pendant leur évolution. Parler de variation d'entropie entre deux états d'équilibre infiniment proches est impossible et, en conséquence, écrire  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  une erreur très grave.

## ● INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

● *Entropie statistique*

$S = k_B \ln \Omega$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\Omega$  est le nombre de microétats réalisant le macroétat étudié.

● *Troisième principe de la thermodynamique*

**Principe de Nernst** : l'entropie de tout système thermodynamique tend vers 0 quand sa température tend vers 0.

## Avez-vous retenu l'essentiel ?

- ✓ Comment peut-on définir une transformation réversible ou irréversible ?
- ✓ Quel est l'énoncé du second principe ? Quatre mots sont fondamentaux : que signifient-ils ?
- ✓ Quelle est l'expression de l'identité thermodynamique ?
- ✓ Quelle est l'expression de l'entropie d'un gaz parfait ?
- ✓ À quelle transformation correspond la loi de Laplace ? Quelles sont les expressions de cette loi ?
- ✓ Dans quelles conditions peut-on écrire  $\delta Q = T dS$  ?
- ✓ Quels renseignements peut-on tirer d'un diagramme entropique ?
- ✓ Quelles sont les causes d'irréversibilité les plus fréquentes pour un système fluide ?
- ✓ Quelle est l'expression de l'entropie statistique ?
- ✓ Qu'est-ce que le troisième principe de la thermodynamique ?

## Du tac au tac (Vrai ou faux)

### 1. L'entropie d'un gaz parfait est :

- a. à température constante une fonction croissante du volume
- b. à température constante indépendante du volume
- c. à température constante une fonction croissante de la pression
- d. à température constante indépendante de la pression
- e. une fonction croissante de la température à volume fixé ou pression fixée.

### 2. L'identité thermodynamique c'est :

- a.  $\delta Q = T dS$
- b.  $dU = TdS + PdV$
- c.  $dH = TdS + VdP$
- d.  $dS \geq 0$  pour un système isolé.

### 3. L'entropie est comme l'énergie interne :

- a. une fonction d'état
- b. une grandeur extensive
- c. une grandeur conservative
- d. une fonction uniquement de la température pour un gaz parfait.

### 4. Soit une détente monotherme d'un gaz parfait entre deux états d'équilibre interne :

- a.  $\Delta S > 0$ , parce que la transformation est irréversible

- b.  $\Delta S > 0$ , parce que la pression diminue

- c. on ne peut pas connaître *a priori* le signe de  $\Delta S$ .

- d.  $\Delta S = \frac{Q}{T}$   e.  $\Delta S > \frac{Q}{T}$   f.  $\mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{Q}{T}$ .

### 5. Dans une transformation adiabatique réelle :

- a.  $\Delta S > 0$   b.  $\Delta S \geq 0$
- c.  $\mathcal{S}_{\text{créée}} > 0$   d.  $\mathcal{S}_{\text{échange}} = 0$ .

### 6. Pour approcher une détente réversible, on peut faire une succession d'un grand nombre :

- a. de détentes de Joule-Gay-Lussac
- b. de détentes de Joule-Thomson
- c. de détentes monothermes à pression extérieure variant de  $P_1$  à  $P_2$ .

### 7. On comprime de l'air dans une pompe puis on le ramène à pression extérieure de façon monotherme.

- a.  $\Delta S = 0$ , car la transformation est réversible
- b.  $\Delta S = 0$ , car la transformation est cyclique
- c.  $\mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$ , car la transformation est cyclique
- d.  $Q < 0$ , car  $\mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{Q}{T} < 0$ .

► Solution, page 179.

# Exercices

## 1 Transformation polytropique

Soit une quantité de matière constituée de  $n$  moles d'un gaz supposé parfait et de rapport  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$  constant. Ce gaz subit une évolution, dite polytropique, que nous pouvons caractériser de la manière suivante : à partir d'un état initial  $(P_0, V_0, T_0)$ , le gaz évolue réversiblement vers un état final d'équilibre  $(P_1, V_1, T_1)$  de telle sorte que tout le long de la transformation la quantité  $PV^k = \text{cte}$ .  $k$  est un coefficient réel, positif ou nul.

1) Montrer que la différentielle de la fonction entropie  $dS$  peut se mettre sous la forme  $dS = nC \frac{dT}{T}$ .

Exprimer  $C$  en fonction de  $R$ ,  $\gamma$  et  $k$ . Calculer alors la variation d'entropie du gaz en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $k$ ,  $\gamma$ ,  $T_0$  et  $T_1$ .

2) Calculer directement le travail reçu par le gaz au cours de la transformation et retrouver, en appliquant l'identité thermodynamique, l'expression de  $C$  précédente.

3) Dans chacun des cas suivants, indiquer quelle est l'évolution particulière observée et évaluer  $C$ .

a)  $k = 0$  ;    b)  $k = 1$  ;    c)  $k = \gamma$  ;    d)  $k \rightarrow +\infty$ .

4) Donner l'allure en diagramme  $(P, V)$ , puis en diagramme  $(T, S)$ , de chacune des transformations précédentes à partir du point représentatif de l'état initial.

## 2 Cycle de Carnot

On considère une suite cyclique d'évolutions effectuées par une certaine quantité de matière de gaz :

- $A \rightarrow B$  est une compression isotherme réversible ;
- $B \rightarrow C$  est une compression adiabatique réversible ;
- $C \rightarrow D$  est une détente isotherme réversible ;
- $D \rightarrow A$  est une détente adiabatique réversible.

Le gaz qui parcourt ce cycle est considéré comme parfait. Soit  $T_1$  et  $T_2$  les températures des isothermes, avec  $T_2 > T_1$ .

1) Représenter l'allure du cycle dans un diagramme de Clapeyron  $(P, V)$ , puis dans un diagramme entropique  $(T, S)$ . Indiquer si ce cycle est parcouru dans le sens moteur ou récepteur.

2) On appelle rendement du cycle le rapport entre le travail total fourni au gaz au cours d'un cycle et la quantité de transfert thermique reçue *effectivement* par le gaz :

$$r = -\frac{W_{\text{fourni}}}{Q_{\text{reçue}}}$$

Calculer  $r$  en fonction de  $T_1$  et  $T_2$  en utilisant les expressions des différents échanges énergétiques du gaz parfait.

3) Retrouver cette expression du rendement en appliquant le deuxième principe sans utiliser le caractère parfait du fluide. Montrer que l'identification de ces deux résultats permet de confondre température absolue et température thermodynamique.

## 3 Fonction caractéristique

Soit un système constitué de dioxyde de carbone.

Ce gaz est caractérisé par la fonction  $S(U, V)$  donnée pour une quantité de matière  $n = 1$  mole de gaz :

$$S(U, V) = S_0 + C_{V,m} \ln \left( \frac{U + \frac{a}{V}}{U_0 + \frac{a}{V_0}} \right) + R \ln \left( \frac{V-b}{V_0-b} \right),$$

$S_0$ ,  $U_0$  et  $V_0$  sont respectivement les valeurs de l'entropie, de l'énergie interne et du volume de cette mole de gaz dans un état de référence arbitraire donné.

Données :  $C_{V,m}$  est la capacité calorifique molaire à volume constant du dioxyde de carbone :

$$C_{V,m} = 28,50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ;$$

$a$  et  $b$  sont des constantes propres au dioxyde de carbone :

$$a = 0,37 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ et } b = 4,30 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$R$  est la constante universelle :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

1) Différencier l'expression de  $S(U, V)$ .

Montrer qu'en identifiant l'expression trouvée à l'identité thermodynamique on obtient, d'une part, l'expression de l'énergie interne d'une mole de gaz étudié :  $U_m(T, V)$ , et, d'autre part, l'équation d'état d'une mole du gaz :

$$f(P, V_m, T) = 0.$$

2) Deux moles de ce gaz subissent une détente de Joule-Gay-Lussac d'un volume initial  $V = 5,00 \text{ dm}^3$  et d'une température initiale  $T = 293,00 \text{ K}$  à un volume final  $2V$ .

a) Calculer les variations de température et d'entropie correspondantes.

b) Comparer les résultats obtenus à ceux de la détente de deux moles de gaz parfait de même capacité calorifique molaire à volume constant dans les mêmes conditions initiales.

## 4 Contact thermique entre deux systèmes de températures variables, critère de réversibilité

Soit deux quantités de masse  $m$  d'un même solide de chaleur massique  $c$  supposée constante. À l'état initial, l'une des masses est à la température  $T_1$  et l'autre à la température  $T_2 < T_1$ . Ces deux masses sont mises en contact, l'ensemble étant supposé thermiquement isolé.

# Exercices

- 1) Montrer que l'ensemble atteint une température finale d'équilibre et la calculer.
- 2) Calculer la variation d'entropie du système et l'entropie créée.
- 3) On suppose que  $T_1$  et  $T_2$  sont très proches l'une de l'autre, soit  $T_2 = T_1(1 + \varepsilon)$ ; avec  $\varepsilon \ll 1$ .

Exprimer  $\Delta S_{\text{système}}$  en fonction de  $m$ ,  $c$  et  $\varepsilon$ .

En comparant  $\Delta S$  et  $\Delta T$ , montrer que la transformation tend vers une évolution réversible. Donner une interprétation physique de ce résultat.

## 5 Détente de Joule-Gay-Lussac, irréversibilité de la détente

Un gaz parfait, initialement dans l'état  $(P_1, T_1, V_1)$ , subit une détente dans le vide (ou détente de Joule-Gay-Lussac) jusqu'à un volume  $V_1(1+x)$ .

- 1) Déterminer la température du gaz lorsqu'il a atteint son nouvel état d'équilibre.
- 2) Exprimer la création d'entropie due à la transformation en fonction des variables d'état du gaz dans l'état initial et de  $x$ .
- 3) Donner l'expression de cette quantité lorsque  $x$  tend vers zéro. Interpréter ce résultat du point de vue de l'irréversibilité de la transformation.

## 6 Détente de joule - Gay-Lussac d'un gaz réel

Une mole de gaz subit une détente de Joule-Gay-Lussac (ou détente dans le vide) d'un volume  $V_1 = 1 \text{ L}$  à un volume  $2V_1$ . À l'état initial, le gaz est à la température  $T_0 = 300 \text{ K}$ .

- 1) Montrer que la variation d'entropie du gaz s'identifie à l'entropie créée,  $\mathcal{S}_{\text{créée}}$ , au cours de la transformation.
- 2) Le gaz est supposé parfait. Établir l'expression de  $\mathcal{S}_{\text{créée}}$ . Commenter son signe.
- 3) Le gaz est réel et suit l'équation d'état de Van der Waals :

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

L'énergie interne de ce gaz est  $U = nC_{V,m}T - \frac{n^2 a}{V} + U_0$ .

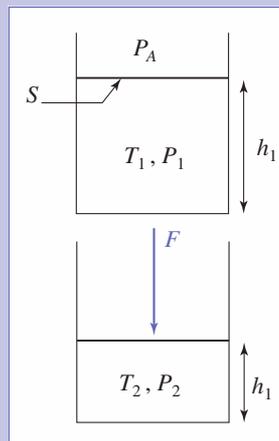
Données :  $a = 0,135 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$  ;  
 $b = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  
 $C_{V,m} = 12,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Exprimer la variation d'entropie  $\Delta S$  du gaz de l'état  $(V_1, T_0)$  à l'état  $(2V_1, T_f)$  ainsi que  $\Delta T = T_f - T_0$ .

Faire l'application numérique.

## 7 Transformations monothermes d'un gaz parfait

Un cylindre vertical de section  $S$  est fermé par un piston horizontal de masse négligeable, mobile sans frottements. Une masse  $m$  d'air (considéré comme un gaz parfait de rapport  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$  constant) est enfermée dans le cylindre avec les conditions initiales  $T_1$  et  $P_1$ . La pression du milieu extérieur ambiant,  $P_A$ , est constante et égale à  $10^5 \text{ Pa}$ . On ne tiendra pas compte des variations d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle extérieure.



Données :  $m = 7,25 \text{ g}$  ;  $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $T_1 = 300 \text{ K}$  ;  
 $P_1 = P_A$  ;  $\gamma = 1,4$  ;  $S = 100 \text{ cm}^2$  ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 Les parois du cylindre et du piston sont diathermanes. L'ensemble du dispositif se trouve dans une ambiance extérieure de température constante égale à  $T_A = 300 \text{ K}$ .

- 1) On applique brutalement un effort  $F = 1\,000 \text{ N}$  sur le piston.

On admet que *des phénomènes dissipatifs internes au gaz contenu dans le cylindre* permettent au piston de se stabiliser.

Soit  $P_2$  et  $V_2$  les nouveaux paramètres de pression et de volume du gaz lorsque l'équilibre thermique avec le milieu extérieur est atteint. Calculer le taux de compression  $\tau = \frac{P_2}{P_1}$ ,  $V_2$  et  $h_2$ .

- 2) Calculer le travail  $W_R$  reçu par l'air contenu dans le cylindre au cours de l'évolution.
- 3) Calculer la variation d'entropie de l'air contenu dans le cylindre.
- 4) Calculer l'entropie d'échange,  $\mathcal{S}_{\text{échange}}$ , et l'entropie créée,  $\mathcal{S}_{\text{créée}}$ .
- 5) On applique maintenant, très lentement, l'effort  $F$  jusqu'à atteindre la pression  $P_2$ . Calculer dans ces conditions le travail  $W_\theta$  reçu par l'air.
- 6) Comparer  $W_R$  et  $(W_\theta + T_A \mathcal{S}_{\text{créée}})$ . Donner une interprétation physique du résultat.

## 8 Transformations adiabatiques d'un gaz parfait

On reprend dans cet exercice le dispositif expérimental de l'exercice 7 à ceci près que le piston et les parois du cylindre sont supposés athermanes. Le gaz est dans le même état initial et les caractéristiques du milieu extérieur ambiant sont inchangées.

On reprend les données précédentes :

$$m = 7,25 \text{ g}; \quad M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad T_1 = 300 \text{ K}; \\ P_1 = P_A; \quad \gamma = 1,4; \quad S = 100 \text{ cm}^2.$$

A. On applique brutalement l'effort  $F = 1\,000 \text{ N}$ .

- 1) Calculer le taux de compression  $\tau = \frac{P_3}{P_1}$ .
- 2) Déterminer en fonction de  $\tau$  et  $\gamma$  les rapports  $\frac{T_3}{T_1}$  et  $\frac{V_3}{V_1}$ . Faire les applications numériques.

3) Calculer la variation d'entropie de l'air contenu dans le cylindre.

B. On applique maintenant, très lentement, l'effort  $F$  jusqu'à atteindre la pression  $P_3$ . Calculer les nouveaux paramètres  $T_4$ ,  $V_4$  et  $h_4$  associés.

C. À partir de l'état 3 ( $P_3$ ,  $V_3$ ,  $T_3$ ), l'effort  $F$  est supprimé brutalement. L'air subit une détente qui l'amène à l'état  $P_5 = P_1$ ,  $T_5$ ,  $V_5$ . Ensuite, par contact avec une source thermique à la température  $T_1$ , on ramène l'air par une évolution isobare à l'état initial ( $P_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$ ).

- 1) Déterminer en fonction de  $\tau$  et  $\gamma$  les rapports  $\frac{T_5}{T_1}$  et  $\frac{V_5}{V_1}$ . Faire les applications numériques.
- 2) Calculer la quantité de chaleur  $Q_{51}$ , mise en jeu au cours de l'évolution isobare. Interpréter le signe de cette quantité.
- 3) Calculer les variations d'entropie de l'air contenu dans le cylindre au cours des évolutions  $3 \rightarrow 5$  et  $5 \rightarrow 1$ . Comparer leur somme au résultat de la question A.3). Justifier le résultat.

# Corrigés

Solution du tac au tac, page 176.

- |                      |                |
|----------------------|----------------|
| 1. Vrai : a, e       | Faux : b, c, d |
| 2. Vrai : c          | Faux : a, b, d |
| 3. Vrai : a, b       | Faux : c, d    |
| 4. Vrai : b, e, f    | Faux : a, d, c |
| 5. Vrai : a, b, c, d |                |
| 6. Vrai : c          | Faux : a, b    |
| 7. Vrai : b, d       | Faux : a, c    |

1) Au cours d'une évolution élémentaire, l'entropie varie de :

$$dS = nC_{V,m} \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

En utilisant la loi des gaz parfaits, on obtient  $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$  (1), puis, en

utilisant le caractère particulier de cette transformation,  $\frac{dP}{P} + k \frac{dV}{V} = 0$  (2).

Soit avec (2)-(1) :  $\frac{dV}{V} = \frac{1}{k-1} \frac{dT}{T}$ , puis  $dS = nR \frac{dT}{T} \left( \frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right) = nC \frac{dT}{T}$

avec, par identification,  $C = R \left( \frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right)$ .

Le calcul de  $\Delta S_{\text{gaz}}$  s'en déduit immédiatement :

$$\Delta S_{\text{gaz}} = nR \left( \frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right) \ln \frac{T_1}{T_0}.$$

2) Pour une transformation réversible,  $P_e = P$ , puisque le système est en équilibre à chaque instant avec le milieu extérieur ; ainsi,  $W = \int_{V_0}^{V_1} -P dV$ .

L'intégration conduit, avec  $P = \frac{\text{cte}}{V^k}$ , à  $W = -\frac{\text{cte}}{k-1} (V_1^{1-k} - V_0^{1-k})$  soit

en prenant  $\text{cte} = P_1 V_1^k$  ou  $\text{cte} = P_0 V_0^k$  :

$$W = \frac{1}{k-1} (P_1 V_1 - P_0 V_0) = \frac{\Delta(PV)}{k-1}.$$

Ce résultat peut s'écrire  $dW = \frac{d(PV)}{k-1}$ , soit, en utilisant l'identité thermo-

dynamique :  $dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT = \frac{d(PV)}{k-1} + T dS$ , or  $d(PV) = nR dT$

et on retrouve bien l'expression de  $dS$  et donc de  $C$ .

3) a)  $k=0$  correspond à une transformation isobare et  $C = C_{P,m}$ .

b)  $k=1$  correspond au cas d'une isotherme et  $C \rightarrow \infty$ .

En effet, dans cette évolution, la température du système n'a pas varié malgré l'apport de chaleur et le système s'est comporté comme une source de chaleur pour cette transformation particulière.

c)  $k=\gamma$  correspond à une transformation isentropique et  $C=0$ .

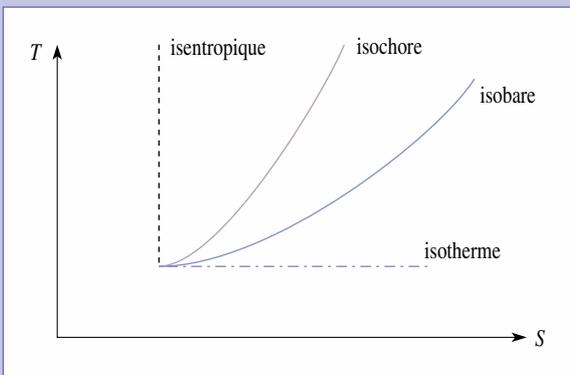
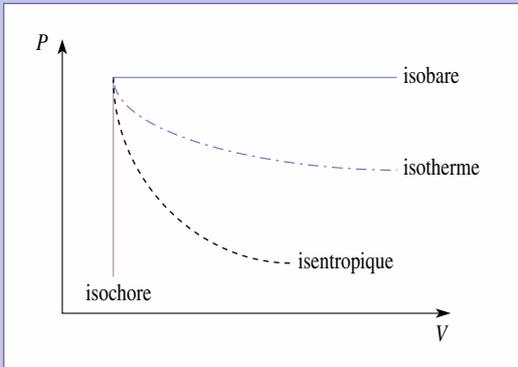
Cette valeur nulle de  $C$  traduit le fait que l'évolution est adiabatique et réversible : le système n'est pas capable d'échanger de l'énergie thermique et sa capacité thermique est nulle pour cette évolution particulière.

d)  $k \rightarrow \infty$  correspond au cas d'une évolution isochore et  $C = C_{V,m}$ .

Ce résultat peut se voir sur le calcul de  $W$  : si  $k$  est infini,  $W$  tend vers zéro ; ce qui correspond bien à une évolution isochore.

# Corrigés

4) Les schémas demandés sont regroupés ci-dessous.



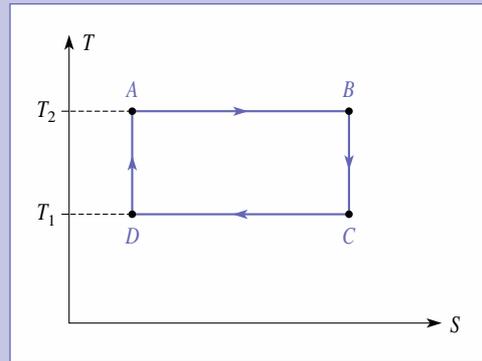
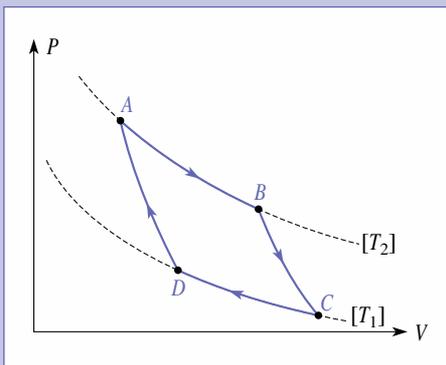
Dans le diagramme (P, V) nous savons déjà que la pente en un point de l'isentropique est plus grande que celle de l'isotherme au même point.

Dans le diagramme (T, S), la pente de l'isochore est plus forte que celle de l'isobare en un point donné. En effet,  $dS_{[V]} = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$  et  $dS_{[P]} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$  et

donc :  $\left(\frac{dT}{dS}\right)_{[V]} = \gamma \left(\frac{dT}{dS}\right)_{[P]}$ , avec  $\gamma > 1$ .

**Remarque :** Le coefficient de proportionnalité entre les pentes est bien sûr le même que pour l'isentropique et l'isotherme dans le diagramme (P, V), puisque les couples de variables conjuguées jouent des rôles symétriques.

**2** 1) Les cycles sont parcourus dans le sens horaire ; il s'agit bien d'un moteur thermique.



2) Calculons  $W_{\text{total}}$  qui correspond bien au travail fourni au gaz par le milieu extérieur en un cycle.

• Pour l'évolution AB, il s'agit de calculer le travail d'une évolution isotherme réversible de gaz parfait, soit :

$$-W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} nRT_1 \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

• De même pour l'évolution CD,  $-W_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$ .

• Pour les deux évolutions adiabatiques,  $W = \Delta U$ , soit :

$$-W_{BC} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1) \text{ et } -W_{DA} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_1 - T_2).$$

Nous en déduisons donc  $-W_{\text{total}} = nR \left[ T_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) + T_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \right]$ .

Calculons maintenant  $Q_{\text{reçue}}$  : il s'agit de la quantité de chaleur reçue par le gaz lors de l'évolution au contact de la source chaude à la température  $T_2$ .

Soit  $Q_{\text{reçue}} = Q_{CD} = -W_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$  ; ainsi  $r = 1 + \frac{T_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{T_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}$ .

Or, puisque  $\gamma$  est une constante, on peut appliquer la loi de Laplace en variables T et V :  $T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$  et  $T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$  ce qui conduit

à  $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$  et donc au résultat cherché :

$$r = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

3) En appliquant le premier principe au gaz, on obtient :  $-W_{\text{total}} = Q_{CD} + Q_{DA}$ ,

ce qui nous donne pour le rendement :  $r = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{DA}}$ .

On applique maintenant le deuxième principe. Les évolutions sont réversibles, donc il n'y a pas de terme d'entropie créée pour ces évolutions ni pour le cycle complet. D'autre part, au cours d'un cycle  $\Delta S_{\text{total}} = 0$ , donc  $\mathcal{S}_{\text{échangé}} = 0$ . Comme les sources

sont à des températures  $T_i$  constantes,  $\Delta S_{\text{total}} = \frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2}$ .

Enfin, en regroupant ces résultats, on retrouve l'expression de la question 2) pour  $r$ .

Cependant, dans la question 2), ce sont les températures du système gaz parfait qui interviennent, donc les températures absolues  $T_i$ , et dans cette question ce sont les températures des sources donc les températures thermodynamiques  $T_i$ .

On peut donc écrire :

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)_{\text{absolu}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)_{\text{thermodynamique}}$$

et on identifie alors bien les deux températures par un choix convenable des unités.

**3**

1) On obtient en différentiant  $S(U, V)$  :

$$\begin{aligned} dS &= C_{V,m} \frac{d\left(U + \frac{a}{V}\right)}{U + \frac{a}{V}} + R \frac{dV}{V-b} \\ &= C_{V,m} \frac{dU}{U + \frac{a}{V}} + dV \left( \frac{R}{V-b} - \frac{aC_{V,m}}{UV^2 + aV} \right). \end{aligned}$$

D'autre part,  $dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T}$ . Si nous identifions ces deux expressions, on obtient :

$$\frac{1}{T} = C_{V,m} \frac{1}{U + \frac{a}{V}} \quad \text{et} \quad \frac{P}{T} = \frac{R}{V-b} - \frac{aC_{V,m}}{UV^2 + aV}.$$

La première expression donne  $U(T, V) = C_{V,m}T - \frac{a}{V}$  (à une constante près).

L'élimination de  $U$  et  $C_{V,m}$  des deux équations permet d'obtenir l'équation d'état du gaz :  $\frac{P}{T} = \frac{R}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$ , donc l'équation de Van der Waals pour une mole de gaz :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad (2)$$

**2) a)** La détente de Joule se fait à énergie interne constante ce qui nous permet de calculer la variation de température du gaz.

En rétablissant l'extensivité de  $U$  et  $V$  pour  $n$  moles de gaz :

$$\frac{U(V, T)}{n} = C_{V,m}T - \frac{an}{V} \quad (3)$$

soit  $nC_{V,m}\Delta T = n^2a\left(\frac{1}{2V} - \frac{1}{V}\right)$ , d'où  $\Delta T = -\frac{na}{2VC_{V,m}}$ .

A.N. :  $\Delta T = -2,6 \text{ K}$ .

Nous pouvons de la même manière écrire l'entropie :

$$\frac{S(U, V)}{n} = \frac{S_0}{n} + C_{V,m} \ln \left( \frac{U + \frac{an}{V}}{U_0 + \frac{an}{V_0}} \right) + R \ln \left( \frac{\frac{V-b}{n}}{\frac{V_0-b}{n}} \right).$$

En utilisant (3),

$$\Delta S = 2C_{V,m} \ln \left( \frac{T + \Delta T}{T} \right) + 2R \ln \left( \frac{V-b}{V-b} \right);$$

A.N. :  $\Delta S = 11,16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**b)** Pour le gaz parfait,  $\Delta T_{G,p} = 0$  et  $\Delta S_{G,p} = 2R \ln 2 = 11,53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > \Delta S$ . Les deux variations d'entropie sont positives conformément au deuxième principe, les systèmes étant thermiquement isolés durant leurs évolutions respectives.

*Remarque : La fonction  $S(U, V)$  que nous avons introduite ici est caractéristique du fluide étudié ; elle contient en effet toute l'information disponible sur le système puisqu'elle permet de trouver l'expression de l'énergie interne et l'équation d'état du gaz étudié.*

Ce résultat est généralisable à un fluide quelconque pour lequel  $S(U, V)$  est une fonction caractéristique. Le lecteur vérifiera, par exemple, en utilisant la même méthode que  $S(U, V) = S_0 + C_{V,m} \ln \left( \frac{U}{U_0} \right) + R \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)$  est une fonction caractéristique du gaz parfait (pour une mole).

**4**

1) On applique le premier principe au système : le système étant isolé, on peut écrire  $\Delta U = 0$ . En utilisant l'additivité de l'énergie interne, on obtient :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_f} mc dT + \int_{T_2}^{T_f} mc dT,$$

puisque la température finale est commune aux deux masses. En effet, le transfert thermique ne se faisant que du corps chaud vers le corps froid, il existe nécessairement une température finale d'équilibre. Soit :

$$0 = (T_f - T_1) + (T_f - T_2) \quad \text{et} \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

**2) •** En utilisant l'additivité de l'entropie, on peut calculer :  $\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2$ .

$$\text{Or } \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1},$$

$$\text{et } \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2},$$

$$\text{ainsi :} \quad \Delta S_T = mc \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}.$$

• Il n'est pas possible de réaliser un bilan entropique sur chaque masse. En effet, ne connaissant pas la nature exacte du contact entre les deux solides, on ne peut rien dire des échanges réels :

$\delta Q_{\text{échange, 1}}$  et  $\delta Q_{\text{échange, 2}}$  ne sont pas connus, ainsi :

$\delta \mathcal{S}_{\text{échange, 1}}$  et  $\delta \mathcal{S}_{\text{échange, 2}}$  ne sont pas calculables.

En revanche, l'ensemble est thermiquement isolé, donc  $\mathcal{S}_{\text{échange, total}} = 0$  et  $\mathcal{S}_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{total}}$ , soit :

$$\mathcal{S}_{\text{créée}} = mc \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}.$$

*Remarque :  $\mathcal{S}_{\text{créée}}$  est effectivement positive et, ce, quel que soit le signe de  $T_1 - T_2$  :*

$$(T_1 + T_2)^2 = (T_1 - T_2)^2 + 4T_1T_2$$

$$\text{et :} \quad \mathcal{S}_{\text{créée}} = mc \ln \left[ 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1T_2} \right].$$

**3)** On obtient, à partir de l'équation ci-dessus :

$$\Delta S_{\text{système}} = mc \ln \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{4} \right).$$

soit, avec un développement limité au premier ordre en  $\varepsilon^2$  :

$$\delta S_{\text{système}} = mc \frac{\varepsilon^2}{4}.$$

On peut dire que l'évolution tend vers la réversibilité : pour deux systèmes ayant même température, de petites fluctuations peuvent entraîner une variation faible de  $T$  pour l'un quelconque des deux systèmes et, cela, de manière réversible ; ceci traduit le fait que la variation d'entropie correspondante est infiniment petite, d'ordre supérieur à la variation de la température.

# Corrigés

5

1) Comme cela a été vu au chapitre 4, la détente de Joule-Gay-Lussac est isoénergétique :  $Q$  est nul (détente brutale sans échange thermique) et  $W$  est nul (parois indéformables) ; la variation d'énergie interne  $\Delta U$  est donc nulle. L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que de sa température (première loi de Joule), cette dernière ne varie pas au cours de la détente et  $T_{\text{finale}} = T_{\text{initiale}} = T_1$ .

2) La création d'entropie s'obtient grâce à un bilan :

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{créée}} + \mathcal{S}_{\text{échange}}.$$

Ici  $\mathcal{S}_{\text{échange}}$  est nul puisque le système est thermiquement isolé.

$\Delta S$  se calcule par la connaissance de l'état initial et de l'état final du gaz :

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \left[ \frac{1}{\gamma-1} \left( \ln \left( \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{initial}}} \right) + \ln \left( \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}} \right) \right) \right] \\ &= \frac{P_1 V_1}{T_1} \ln(1+x). \\ \mathcal{S}_{\text{créée}} &= \frac{P_1 V_1}{T_1} \ln(1+x). \end{aligned}$$

3) Lorsque  $x$  tend vers 0,  $\ln(1+x) \approx x$ , au premier ordre :

$$\mathcal{S}_{\text{créée}} = \frac{P_1 V_1}{T_1} x.$$

L'entropie créée est donc un infiniment petit du même ordre que la variation de volume qui l'occasionne, puisque  $\Delta V = V_1 x$ , contrairement à la situation de l'exercice précédent ; on ne peut pas dire que la détente de Joule-Gay-Lussac tende vers la réversibilité lorsque le volume offert au gaz tend vers zéro : cette détente est « totalement irréversible », aucun modèle réversible ne peut lui être associé.

6

1) Dans une détente de Joule-Gay-Lussac, le système gazeux qui subit la transformation est isolé du milieu extérieur. Ainsi  $\mathcal{S}_e = 0$ , et le bilan entropique se réduit à  $\Delta S = \mathcal{S}_{\text{créée}}$ .

D'après le deuxième principe, cette quantité doit être positive.

2) Si le gaz est parfait :

$$dS = nR \left( \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right).$$

Or pour cette transformation :

- $V_{\text{initial}} = V_1$ ,  $V_{\text{final}} = 2V_1$  ;
  - $T_{\text{initial}} = T_0$ ,  $T_{\text{final}} = T_0$  : en effet, le système étant isolé,  $U = \text{cte}$  et  $U_{\text{gaz parfait}}$  n'est fonction que de  $T$ , donc  $T = \text{cte}$ .
- Ainsi,  $\Delta S = \mathcal{S}_{\text{créée}} = R \ln 2$ .  $\mathcal{S}_{\text{créée}}$  est bien positive.

3) On peut utiliser l'identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV$$

$$nC_{V,m}dT + \frac{n^2 a}{V^2}dV = TdS - PdV$$

$$\text{soit : } nC_{V,m} \frac{dT}{T} + \left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \frac{dV}{T} = dS.$$

Or, d'après l'équation d'état :

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \frac{1}{T} = \frac{nR}{V-nb}.$$

$$\text{Ainsi, } dS = nC_{V,m} \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V-nb} dV.$$

En tenant compte de  $n = 1$ ,  $V_i = V_1$  et  $V_f = 2V_1$ , et en intégrant :

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{créée}} = C_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_0} + R \ln \frac{2V_1 - b}{V_1 - b}.$$

La température finale  $T_f$  est obtenue en écrivant, pour une détente de Joule-Gay-Lussac,  $\Delta U = 0$ , d'où  $C_{V,m}(T_f - T_0) = -\frac{a}{2V_1}$ .

$$\text{A.N. : } T_f - T_0 = -5,4 \text{ K}.$$

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{créée}} = -0,23 + 5,90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ soit :}$$

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{créée}} = 5,67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; \quad \mathcal{S}_{\text{créée}} > 0.$$

On a effectué l'application numérique de chaque terme, séparément, pour faire les remarques suivantes :

- le terme lié à la variation de température est négatif : si  $T$  diminue à  $V$  constant, le système devient plus ordonné et l'entropie décroît ; comme  $T_f$  est proche de  $T_0$ , ce terme est faible en valeur absolue devant le second ;
- le terme lié à la variation de volume est, en revanche, positif : si  $V$  augmente à  $T$  constante, le système devient plus désordonné.

La place offerte aux molécules pour une même agitation thermique est plus grande. Le nombre de complexions  $\Omega$  sera plus grand et  $S$  aussi.

7

1) L'effort  $F$  est appliqué, brutalement : la transformation n'est donc pas réversible puisque les états intermédiaires internes ne sont pas des états d'équilibre thermodynamique interne du gaz.

En revanche, l'effort est constant et les forces de pression transmises par le piston sont constantes (la masse du piston est supposée négligeable) : l'évolution est donc monobare. Lorsque l'équilibre de pression est établi :

$$P_2 = P_A + \frac{F}{S} = 2P_A; \text{ ainsi } \tau = 2.$$

Enfin, la température ambiante reste constante et l'évolution est monotherme. L'air intérieur subit donc (comme les parois sont diathermanes) une évolution irréversible monotherme et monobare de l'état  $(P_A, T_A, V_1)$  à l'état :

$$\left( 2P_A, T_A, \frac{V_1}{2} \right).$$

Les applications numériques donnent :

$$V_1 = 6,24 \text{ dm}^3, \quad V_2 = 3,12 \text{ dm}^3, \quad \text{et } h_2 = 31,2 \text{ cm}.$$

2) Puisque l'évolution est monobare, que le piston est sans masse (pas d'énergie cinétique) et qu'il n'y a pas de frottements, on peut écrire :

$$W_R = -2P_A \Delta V = P_A V_1.$$

L'application numérique donne  $W_R = 624 \text{ J}$ .

3) L'entropie est une fonction d'état et le calcul de sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système (indépendamment du caractère réversible ou irréversible de la transformation) ; pour une masse  $m$  de gaz parfait en variables  $T$  et  $V$  :

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \left[ \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{initial}}} \right) + \ln \left( \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}} \right) \right], \text{ ici :}$$

$$T_{\text{final}} = T_{\text{initial}} \text{ et } V_{\text{initial}} = 2V_{\text{final}}, \quad \Delta S = -\frac{m}{M} R \ln 2.$$

L'application numérique donne  $\Delta S = -1,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Cette quantité est négative : à une diminution de volume correspond, pour une même agitation thermique, une diminution du désordre du système et donc une diminution de l'entropie.

4)  $\mathcal{S}_{\text{échange}}$  s'obtient, pour une évolution monotherme, par  $\mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{Q}{T_A}$  où

$Q$  représente le transfert thermique du système avec le milieu extérieur au cours de l'évolution.

Or ici les températures initiale et finale sont identiques et l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, un bilan énergétique conduit à :

$$Q = -W_R.$$

Ainsi : 
$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{W_R}{T_A} = -2,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'entropie créée s'en déduit par différence :

$$\mathcal{S}_{\text{créée}} = \Delta S - \mathcal{S}_{\text{échange}} = 0,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

5) L'évolution est lente et le travail se calcule à partir de la relation :

$$W_\theta = - \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} P dV;$$

l'évolution est ici isotherme (contact avec un thermostat et évolution lente) et

$$W_\theta = \frac{m}{M} R T_A \ln 2, \text{ soit } W_\theta = 423 \text{ J}.$$

6) On voit que  $T_A \Delta S = -W_\theta$ , ce qui correspond au bilan entropique de l'évolution réversible du 5) :

$$\mathcal{S}_{\text{créée}} = 0 \text{ et } Q = -W_\theta \text{ puisque } \Delta U = 0.$$

D'autre part,  $T_A \Delta S = -W_R + T_A \mathcal{S}_{\text{créée}}$ , ce qui correspond au bilan entropique de l'évolution irréversible, Ainsi :

$$W_R = W_\theta + T_A \mathcal{S}_{\text{créée}} \text{ et } \mathcal{S}_{\text{créée}} = \frac{W_R - W_\theta}{T_A}$$

correspond à l'irréversibilité de la transformation :

$T_A \mathcal{S}_{\text{créée}}$  apparaît donc comme le « surcoût » de travail pour effectuer l'évolution irréversible par rapport à l'évolution réversible (on rappelle que les deux transformations ont même état initial et même état final, sinon la comparaison faite ici n'aurait pas de sens).



**A. 1)** L'évolution est, pour les mêmes raisons que dans l'exercice précédent, monobare et irréversible ; cependant elle n'est plus monotherme, mais adiabatique puisque les parois du cylindre et du piston sont athermanes.

Cela ne modifie pas le taux de compression :  $\tau = 2$ .

2) Le bilan énergétique tenant compte du caractère adiabatique s'écrit  $\Delta U = W$ .

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{mR}{M(\gamma-1)} \Delta T = \frac{1}{(\gamma-1)} \Delta(PV) \\ &= \frac{1}{(\gamma-1)} (P_3 V_3 - P_1 V_1); \end{aligned}$$

d'autre part,  $W = -P_3(V_3 - V_1)$  puisque la pression extérieure est constante et égale à la pression finale du gaz tout au long de l'évolution.

L'identité entre les deux résultats fournit :

$$\frac{V_3}{V_1} = \frac{\gamma - 1 + \frac{1}{\tau}}{\gamma}.$$

puis, avec l'équation d'état : 
$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{1 + \tau(\gamma - 1)}{\gamma}.$$

A.N. :  $V_1 = 6,24 \text{ dm}^3$ ,  $T_3 = 386 \text{ K}$ ,  $V_3 = 4 \text{ dm}^3$  et  $h_3 = 40 \text{ cm}$ .

3) La variation d'entropie se calcule, indépendamment du chemin suivi, par la relation :

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \left[ \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{initial}}} \right) + \ln \left( \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}} \right) \right],$$

l'application numérique conduit à  $\Delta S_{13} = 0,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**B.** L'évolution est ici adiabatique et réversible, c'est-à-dire isentropique et comme le gaz est parfait, on peut appliquer la loi de Laplace :

$$P_1 V_1^\gamma = P_4 V_4^\gamma.$$

On obtient ainsi :

$$V_4 = 3,8 \text{ dm}^3, \quad T_4 = 366 \text{ K} \quad \text{et} \quad h_4 = 38 \text{ cm}.$$

**C. 1)** L'évolution possède les mêmes caractéristiques que celle du **A.**, seule change la valeur du taux de compression qui vaut ici 1/2. Les mêmes relations qu'en **A. 2)**, obtenues par une démonstration identique, conduisent à :

$$T_5 = 331 \text{ K}, \quad V_5 = 6,86 \text{ dm}^3 \quad \text{et} \quad h_5 = 68,5 \text{ cm}.$$

2) L'évolution  $5 \rightarrow 1$  est isobare.

D'après les résultats établis dans le cours sur le premier principe  $Q_p = \Delta H$ , donc :

$$Q_{51} = \Delta H_{51} = \frac{mR\gamma}{M(\gamma-1)} (T_1 - T_5).$$

L'application numérique conduit à  $Q_{51} = -225 \text{ J}$ ;  $Q_{51}$  est négatif puisque l'évolution est un refroidissement isobare.

3) Les relations donnant  $\Delta S$  en variables  $(T, V)$  peuvent de nouveau être utilisées ici :

$$\Delta S_{35} = \frac{m}{M} R \left[ \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_5}{T_3} \right) + \ln \left( \frac{V_5}{V_3} \right) \right] = 0,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta S_{51} = \frac{m}{M} R \left[ \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T_1}{T_5} \right) + \ln \left( \frac{V_1}{V_5} \right) \right] = -0,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$\Delta S_{13} + \Delta S_{35} + \Delta S_{51}$  doit être nul puisque la suite de transformation correspond à un cycle et que  $S$  est fonction d'état  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ . C'est bien ce que redonnent les expressions littérales et numériques.

On remarque que  $\Delta S_{13}$  et  $\Delta S_{35}$  sont positifs ce qui est normal puisque les deux évolutions sont adiabatiques et irréversibles.

$\Delta S_{51}$  est négative : le refroidissement isobare s'accompagne d'une augmentation d'ordre dans le système donc d'une décroissance de l'entropie.

# 6

# Étude du corps pur diphase

## Introduction

*Cette étude fut largement développée dès la deuxième moitié du XVIII<sup>e</sup> siècle. Nous avons déjà signalé au chapitre 5 les efforts entrepris dans le domaine de l'obtention des basses températures par liquéfaction de certains gaz.*

*Le développement des machines à vapeur (bateaux, locomotives, etc.), qui a révolutionné durant le XIX<sup>e</sup> siècle le transport des passagers et des marchandises, est une conséquence directe des travaux effectués sur le changement d'état liquide-vapeur par de nombreux physiciens et ingénieurs : l'Écossais James Watt (1736-1819), les français Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850) et Henri-Victor Regnault (1810-1878), etc.*

*Dans le courant du XX<sup>e</sup> siècle, les travaux sur les changements d'états des solides ont amélioré considérablement les conditions d'obtention de pressions élevées. Ainsi le diamant artificiel a pu être synthétisé en 1956 sous une pression d'environ 150 000 bar et à 2 000 °C.*

*Ces recherches ont ainsi permis d'affiner les connaissances des propriétés de la matière (conductibilité électrique et thermique, par exemple) et de découvrir de nouveaux états de la matière (différentes variétés de glace, nouvelle variété allotropique du phosphore).*

*Les recherches actuelles s'orientent autour d'états particuliers de la matière, qui ont des applications industrielles et technologiques variées (plasmas pour la fusion thermonucléaire, composés ultra-réfractaires pour les engins spatiaux, cristaux liquides, etc.).*

## OBJECTIFS

- Description d'un changement d'état.
- Diagrammes du corps pur ( $P, T$ ), ( $P, v$ ) et ( $T, s$ ).
- Point triple et point critique.
- Enthalpie et entropie de changement d'état.

## PRÉREQUIS

- Équation d'état du gaz parfait.
- Propriétés thermo-élastiques des gaz, des liquides et des solides.
- Premier principe.
- Deuxième principe.

## Phases d'un corps pur

### 1.1. Hypothèses d'études et définitions

Le but de ce chapitre est de réaliser une étude descriptive du comportement d'un corps pur lors de ses changements d'état.

Nous nous limiterons aux changements d'états – appelés aussi *transitions de phase* – les plus simples d'un corps pur : équilibres liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz. Le document 1 schématise les différentes transitions possibles et les noms qui leur sont associés.

Nous appellerons *phase* toute partie d'un système thermodynamique, dont les paramètres d'états intensifs sont continus.

Ainsi, un volume quelconque d'eau liquide constitue une phase, de même qu'un volume quelconque d'un mélange eau liquide-éthanol liquide ; la notion de phase n'est donc pas spécifique d'un corps pur.

Nous supposerons que chaque phase du corps pur étudié est homogène, c'est-à-dire que chaque paramètre intensif a même valeur en tout point de la phase étudiée.

Nous indiquerons par (v) toute grandeur de la phase vapeur, par (ℓ) toute grandeur de la phase liquide et par (s) toute grandeur de la phase solide.

### 1.2. Description d'une phase homogène

Une phase homogène est décrite par la donnée de ses paramètres intensifs, pression et température.

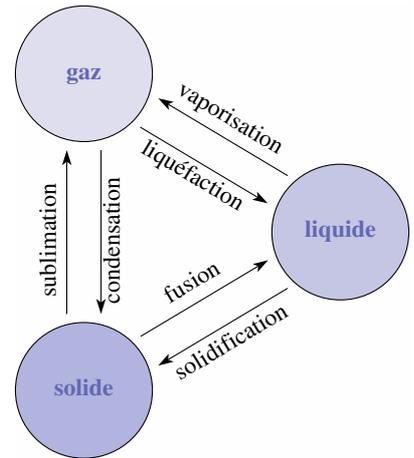
Il est important de noter que ces deux variables sont indépendantes l'une de l'autre lorsqu'un corps pur est présent *sous une seule phase* : par exemple, l'eau pure liquide peut exister, sous la pression atmosphérique, pour toute température comprise entre 0 °C et 100 °C.

Pour préciser les propriétés de la phase étudiée, indépendamment de la taille du système correspondant, nous utiliserons les grandeurs intensives massiques (ou molaires) du corps pur : enthalpie massique  $h_{(\varphi)}$ , entropie massique  $s_{(\varphi)}$ , volume massique  $v_{(\varphi)}$ , etc., où  $\varphi$  représente la phase étudiée.

Une grandeur massique quelconque  $y_{(\varphi)}$  peut être définie pour une *phase homogène*  $\varphi$  par  $y_{(\varphi)} = \frac{Y_{(\varphi)}}{m_{(\varphi)}}$ , où  $Y_{(\varphi)}$  représente la grandeur extensive étudiée et  $m_{(\varphi)}$  la masse de la phase étudiée. De même,  $Y_{m_{(\varphi)}} = \frac{Y_{(\varphi)}}{n_{(\varphi)}}$  est la grandeur molaire associée à  $Y_{(\varphi)}$ .

**Toute phase homogène d'un corps pur est décrite par la donnée des deux paramètres intensifs indépendants  $P$  et  $T$ , dont dépendent les grandeurs massiques (ou molaires) correspondantes.**

*Remarque* : Nous pourrions utiliser, comme nous l'avons déjà fait dans le chapitre 5 pour l'entropie, des tables thermodynamiques donnant les valeurs des grandeurs massiques. Elles sont a priori fonctions de la température et de la pression qui sont donc des paramètres d'état intensifs caractéristiques de la phase étudiée :  $h_{(\varphi)}(T, P)$ , etc.



Doc. 1. Transitions de phase.

### 1.3. Discontinuité des grandeurs massiques (ou molaires)

L'ordre microscopique de la matière est modifié lors d'un changement de phase et cela se traduit au niveau macroscopique par la discontinuité de certaines grandeurs : à 373 K et sous 1 bar, un gramme d'eau liquide et un gramme d'eau vapeur n'occupent pas le même volume.

Nous savons que lorsque l'eau passe de la phase liquide ( $\ell$ ) vers la phase solide (s), son volume massique augmente. Une conséquence de ce résultat : les glaçons flottent à la surface de l'eau ( $\rho_{(s)} < \rho_{(\ell)}$ ) (doc. 2a.).

Quasiment tous les corps purs ont un comportement opposé ; c'est le cas de la paraffine pour laquelle la température de transition liquide-solide est de quelques degrés Celsius sous la pression atmosphérique : la surface de la paraffine liquide qui se solidifie se creuse (doc. 3).

**Certaines grandeurs massiques, ou molaires, d'un même corps pur à une température  $T$  et sous une pression  $P$  présentent une discontinuité lors d'un changement de phase.**

Le tableau (doc. 4) donne les valeurs des différences de volume, d'enthalpie et d'entropie molaires pour trois corps purs à l'équilibre liquide-vapeur sous la pression atmosphérique.

corps pur	$T$ (K)	$V_{m_v} - V_{m_\ell}$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$H_{m_v} - H_{m_\ell}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$S_{m_v} - S_{m_\ell}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$\text{N}_2$	77,4	6,06	5 580	72,1
$\text{Ar}$	87,3	6,97	6 520	74,7
$\text{CO}$	81,6	6,32	6 050	74,1

**Doc. 4.** Quelques grandeurs molaires.

Commentons ce tableau. Considérons une mole d'argon gazeux et appliquons la loi des gaz parfaits à  $T = 87,3 \text{ K}$  et  $P = 1 \text{ bar}$  :

$$V_m = \frac{8,314 \times 87,3}{10^5} = 7,26 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

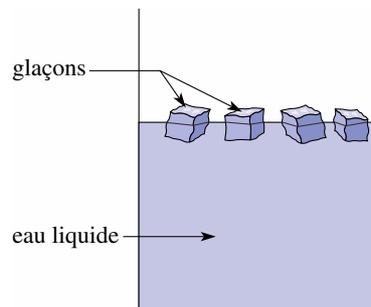
D'après le tableau, une mole d'argon liquide n'occupe que  $0,29 \text{ dm}^3$  soit moins de 4 % du volume de l'argon gaz. La phase vapeur occupe, dans la plupart des cas, un volume bien supérieur à celui de la phase liquide pour une quantité de matière égale.

La variation d'enthalpie molaire de l'argon gaz quand sa température augmente de 1 K est  $\Delta H_g \approx C_{p,m} \Delta T \approx 2,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

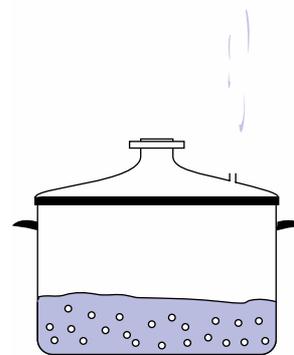
La différence d'enthalpie molaire entre la vapeur et le liquide est très supérieure à cette valeur.

Nous pouvons dire qualitativement que le passage du liquide à la vapeur se fait usuellement par un apport de chaleur important. Cet apport est nécessaire pour briser les liaisons entre les molécules assurant la cohésion du liquide.

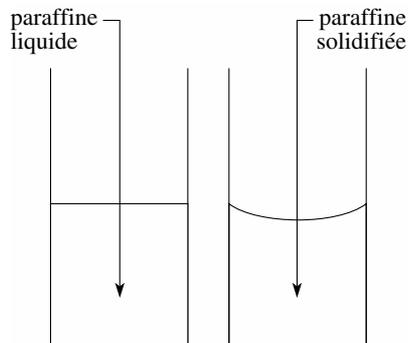
La différence d'entropie entre la phase vapeur et la phase liquide est elle aussi positive et grande devant l'entropie de la phase liquide à la température de 87,3 K sous 1 bar. Elle peut être interprétée à l'aide de l'entropie statistique : le nombre de microétats accessibles pour un corps sous forme de gaz est nettement plus important que s'il est sous forme liquide. Un gaz est plus « désordonné » qu'un liquide.



**Doc. 2a.** Des glaçons flottent à la surface de l'eau ; il existe deux phases : une phase liquide (eau liquide) et une phase solide (glace).



**Doc. 2b.** La vapeur d'eau s'échappe de la cocotte minute car son volume massique est très supérieur à celui de l'eau liquide.



**Doc. 3.** En se solidifiant, le volume massique de la paraffine diminue : la surface se creuse, car elle refroidit plus vite sur les bords qu'au centre.

## 2 Analyse de quelques expériences sur l'équilibre d'un corps pur sous deux phases

### 2.1. Fusion de la glace

Commençons notre étude par une expérience simple. Dans un vase Dewar contenant  $50 \text{ cm}^3$  d'eau liquide à  $20 \text{ °C}$ , versons progressivement de la glace pilée sortant d'un congélateur à une température  $t = -15 \text{ °C}$ , 5 g de glace par 5 g de glace. La pression du système est constante et égale à la pression atmosphérique durant toute l'opération.

Après chaque ajout, attendons l'établissement de l'équilibre thermique en prenant soin d'agiter l'ensemble, et repérons la température avec un thermomètre à mercure (doc. 5).

Nous pouvons tracer la température en fonction du nombre  $n$  d'ajouts effectués (doc. 6).

Nous remarquons que :

- pour les premiers ajouts, le système s'homogénéise : il n'y a qu'une phase liquide dont la température diminue après chaque ajout ;
- à partir du troisième ajout, de la glace et de l'eau liquide sont simultanément présentes dans le vase calorimétrique. La température reste constante égale à  $0 \text{ °C}$  ; au fur et à mesure que de la glace pilée est ajoutée, la quantité de liquide diminue.
- pour une masse de glace pilée ajoutée très importante (de l'ordre de 500 g), toute l'eau se trouve sous forme solide : la température devient alors inférieure à  $0 \text{ °C}$ .

La température de  $0 \text{ °C}$  apparaît donc comme la température maximale pour laquelle l'eau solide existe sous la pression atmosphérique et comme la température minimale sous laquelle l'eau liquide existe.

Lorsque l'eau liquide et l'eau solide coexistent, la température du système est constante et ce quelles que soient les proportions de liquide et de solide.

Après homogénéisation entre deux ajouts, la masse de glace et la masse d'eau présentes dans le vase Dewar n'évoluent plus (en négligeant les transferts thermiques par les parois du vase). Il n'y a plus d'évolution spontanée du système.

Cette coexistence des deux phases liquide et solide correspond donc à un état d'équilibre. Nous l'appellerons **équilibre solide-liquide**.

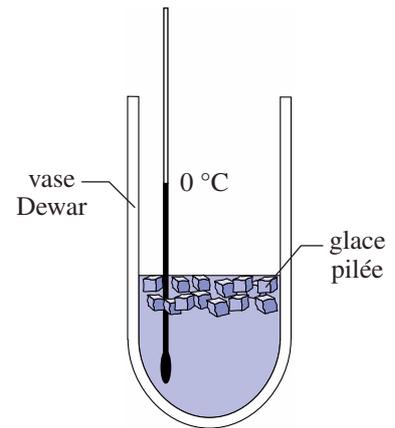
**Sous pression atmosphérique, à une température  $t$  et à l'équilibre thermodynamique :**

- si  $t < 0 \text{ °C}$  : seule l'eau solide existe ;
- si  $t = 0 \text{ °C}$ , l'eau liquide et l'eau solide coexistent : ceci correspond à l'équilibre solide-liquide ;
- si  $t > 0 \text{ °C}$ , seule l'eau liquide existe.

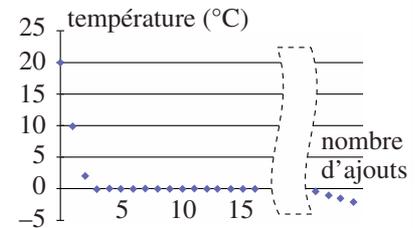
Ce résultat fondamental est très général comme vont le montrer les deux expériences suivantes.

### 2.2. Fusion de métaux

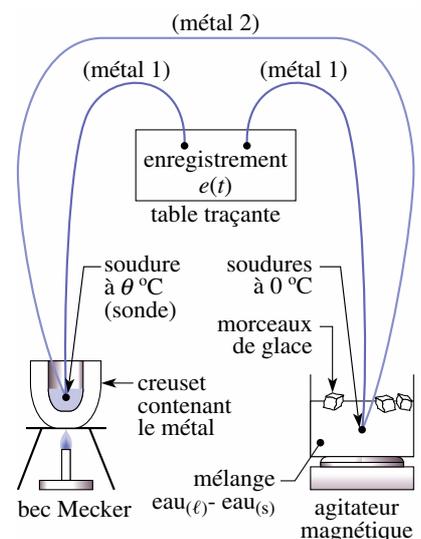
Décrivons une expérience réalisable en travaux pratiques. Le dispositif est schématisé sur le document 7.



Doc. 5. Quand quelques ajouts de glace pilée ont été réalisés, de l'eau liquide et solide coexistent.



Doc. 6. Évolution de la température du mélange eau<sub>(l)</sub>-eau<sub>(s)</sub> en fonction du nombre d'ajouts de glace.



Doc. 7. Schéma de montage permettant de mesurer  $e(t)$  au cours du temps  $t$ .

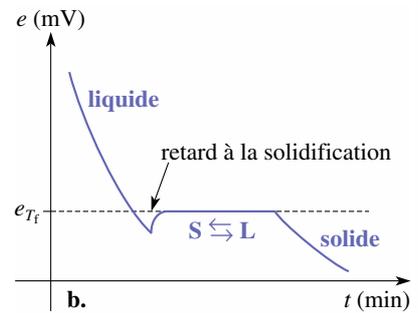
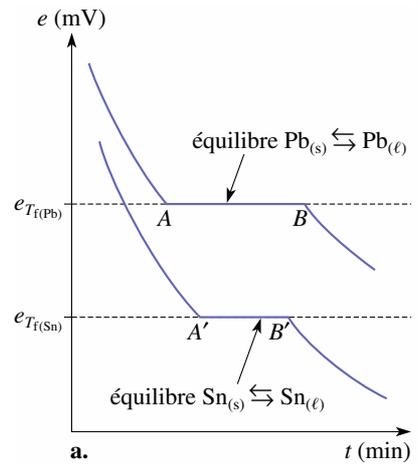
Dans un creuset réfractaire, disposons quelques grammes de métal étain ou plomb solide pur. Plaçons ce creuset sur un bec Mecker et chauffons jusqu'à obtention du métal fondu.

La première soudure d'un thermocouple, protégée par une gaine d'acier, est placée dans le métal en fusion ; la seconde dans un thermostat constitué d'un mélange eau-glace agité, dont nous savons que la température est fixe à pression  $P$  constante. Il apparaît ainsi, entre les deux soudures, une différence de potentiel fonction uniquement de la température du métal :

$$e = f(T_{\text{métal}}).$$

Branchons les deux extrémités du thermocouple à une table traçante, ce qui permet de suivre l'évolution de  $e$  en fonction du temps.

Lorsque nous arrêtons le chauffage, le métal fondu refroidit, se solidifie (il y a alors coexistence de liquide et de solide), puis le métal solide refroidit à son tour (lorsqu'il n'y a plus de liquide). Les courbes observées pour le plomb et l'étain sont représentées sur le document 8.



**Doc. 8.** Courbes de refroidissement du plomb et de l'étain. L'équilibre dure entre 5 min et 10 min.

**a.** Courbe expérimentale.

**b.** Retard à la solidification.

Interprétons ces courbes. Nous observons un palier de d.d.p. durant tout le temps où le solide et le liquide coexistent quelle que soit la proportion du liquide et du solide.

Ce palier correspond à l'équilibre liquide-solide du métal.

Pour une pression donnée (ici la pression atmosphérique), il n'existe qu'une valeur possible de  $e$ , donc une seule valeur de température pour laquelle l'équilibre est réalisé.

En revanche, comme nous l'avons déjà remarqué, la température varie indépendamment de la pression lorsque le corps pur est présent sous une seule phase.

Lors du passage d'une phase à l'autre un transfert thermique s'est produit entre le milieu extérieur et le corps pur.

Ce transfert thermique n'est accompagné d'aucune variation de température ; il correspond seulement au changement de phase effectué à température constante.

Remarquons qu'il existe une discontinuité de pente aux points  $A$ ,  $B$ ,  $A'$  et  $B'$ , et qu'il est possible d'obtenir parfois un retard de solidification (doc. 8b.).

### ■ Retard au changement d'état : surfusion, effet Mpemba

Lorsqu'un corps est à l'état liquide à une température inférieure à sa température de changement d'état, il est dans un état métastable appelé état surfondu. La solidification d'un corps se fait en présence de germes de cristallisation, leur absence fait que la température de l'eau pure liquide peut facilement descendre en dessous de  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ .

L'expérience est réalisable avec un récipient très propre rempli d'eau déminéralisée recouverte d'une couche d'huile et placé dans un congélateur.

C'est aussi le principe de l'apparition du verglas et des brouillards givrants formés de fines gouttelettes à des températures largement inférieures à  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .

La surfusion est favorisée par plusieurs points :

- l'absence d'impuretés qui créent les germes de cristallisation ;
- l'absence de turbulences à l'intérieur du fluide ;
- sa dispersion sous forme de fines gouttelettes.

### ■ L'effet Mpemba est un exemple paradoxal de surfusion

Erasto Mpemba, étudiant tanzanien, a remarqué (en 1969) qu'il parvenait à faire prendre en glace de la crème plus rapidement à partir d'un mélange chaud qu'à partir d'un mélange froid.

Ce phénomène paradoxal a été étudié par de nombreux scientifiques afin de lui trouver des explications.

L'expérience équivalente peut être réalisée en plaçant un verre d'eau chaude et un verre d'eau froide dans un congélateur : les cristaux de glace apparaîtront les premiers dans le verre d'eau initialement chaude.

Des explications ont été proposées, telle : « l'eau chaude gèle plus rapidement, car elle s'évapore et donc le volume à geler est moins important ». Mais même en limitant l'évaporation, en posant, par exemple, une coupelle sur le verre, le résultat est inchangé.

En réalité, derrière l'effet Mpemba se cache le phénomène de surfusion. Le verre d'eau chaude échappe à la surfusion. Il existe dans ce verre une différence de température entre les bords (qui se refroidissent vite) et le centre (qui reste chaud plus longtemps). Ce gradient de température crée des turbulences qui empêchent la surfusion ; les cristaux de glace apparaissent à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Le verre d'eau froide est presque toujours en surfusion. Comme il y a nettement moins de turbulences, l'eau ne gèle qu'en dessous de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

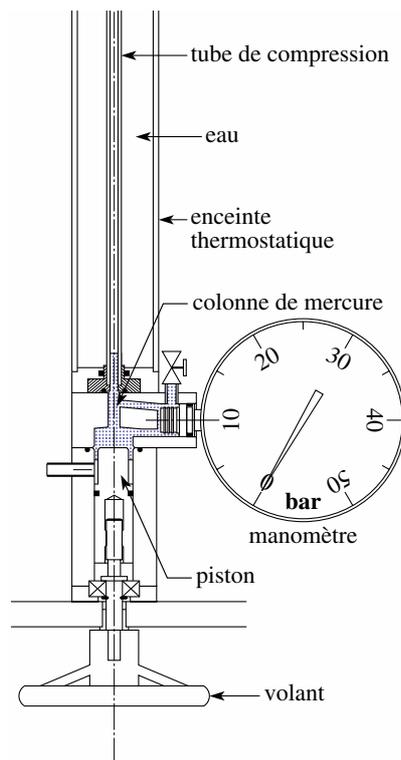
### 2.3. Isothermes de $\text{SF}_6$

#### 2.3.1. Dispositif expérimental

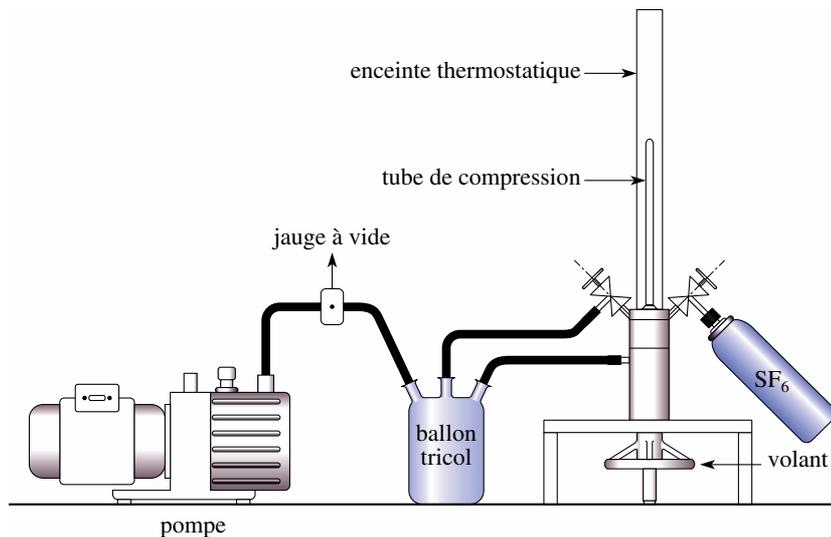
Le dispositif que nous allons décrire permet d'étudier la compression isotherme d'un corps pur et l'équilibre liquide-vapeur correspondant. Le corps pur choisi est l'hexafluorure de soufre  $\text{SF}_6$  (non toxique), dont les propriétés physico-chimiques sont bien adaptées aux expériences suivantes.

Le montage expérimental (doc. 9 et 10) comprend un tube de compression. Le remplissage de celui-ci se fait d'abord en réalisant le vide, puis en introduisant le gaz à partir d'une bouteille. Ce tube est gradué afin que l'on puisse mesurer le volume du système étudié. Une enceinte thermostatique remplie d'eau à température fixée entoure le tube et maintient constante la température du corps pur.

La rotation du volant, situé sous l'appareil, actionne un piston qui déplace une colonne de mercure assurant ainsi la compression ou la détente du corps pur étudié. Un manomètre permet la mesure de la pression.



Doc. 9. Vue détaillée du dispositif de compression et de l'enceinte thermostatique.



Doc. 10. Schéma du dispositif expérimental d'étude des isothermes de  $\text{SF}_6$ .

## 2.3.2. Observations et résultats

Pour une valeur donnée de la température, repérée à l'aide d'un thermomètre, réalisons la compression du gaz et relevons les valeurs de  $V$  et  $P$ .

Le document 11 montre le tracé expérimental de trois isothermes.

• Pour  $\theta_3$  et  $\theta_2$ , nous observons d'abord la compression isotherme du gaz, la courbe est une hyperbole (on peut vérifier avec les valeurs des courbes que  $PV = \text{cte}$ ). La vapeur est dite *sèche* et se comporte ici comme un gaz parfait.

Pour une valeur donnée du volume de gaz apparaît la première goutte de liquide ; le tube contient le corps pur diphasé (un ménisque sépare nettement les deux phases, surtout pour  $\theta = \theta_3$  (doc. 12)).

Poursuivons la compression, le changement d'état se réalise, mais la pression du système reste *constante* tant que l'équilibre est réalisé : la pression de la vapeur a atteint une limite *maximale*, et la vapeur en équilibre avec le liquide est dite *saturante*. Le palier de pression observé est appelé *palier de liquéfaction* ou de *vaporisation*.

Lorsque la dernière bulle de vapeur disparaît, nous observons la compression isotherme du liquide et la pression augmente de nouveau ; la pente est beaucoup plus importante que celle du gaz puisque le liquide est peu compressible.

Nous retrouvons donc le résultat des expériences précédentes : pour un corps pur en équilibre liquide-vapeur à une température donnée, il existe seulement une valeur possible de la pression.

Remarquons néanmoins qu'avec ce dispositif il est quasiment impossible de visualiser la discontinuité des pentes  $P = f(V)$  de part et d'autre du palier d'équilibre liquide-vapeur.

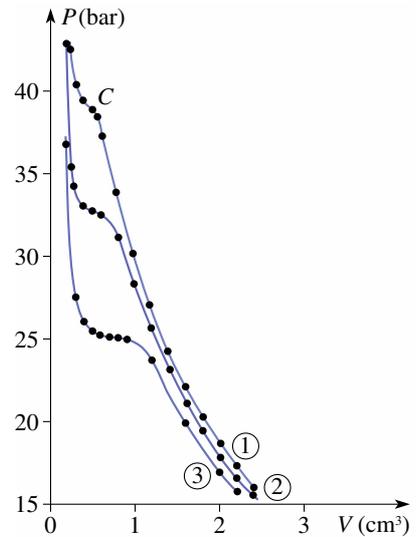
**La pression d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur à la température  $T$ , notée  $P_s(T)$ , est appelée pression de vapeur saturante. Cette pression est la pression maximale que peut atteindre la vapeur pour une température donnée ; elle n'est pas fonction des proportions respectives des deux phases.**

*Remarque* : le volume du système diphasé évolue durant toute la transition de phase, car le volume massique du liquide et celui de la vapeur diffèrent comme nous l'avons déjà signalé.

• Pour toute température supérieure à  $\theta_1$ , nous n'observons plus de palier de changement d'état ; le ménisque n'apparaît pas lors de la compression du gaz. Il y a donc pour ces températures continuité de l'état du corps pur : nous ne pouvons plus distinguer l'état liquide de l'état gazeux.

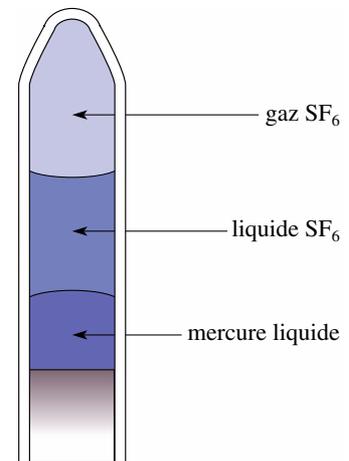
Ce résultat est vrai pour tout corps pur et pour toute température supérieure ou égale à une valeur appelée *température critique* du corps pur considéré. Le tracé de l'isotherme  $\theta_1$  est en fait celui de l'isotherme critique pour  $\text{SF}_6$  ( $T_c = 45,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 37,5 \text{ bar}$ ). Pour cette température, le palier de changement d'état se réduit à un point, pour lequel  $v_{(v)} = v_{(l)}$ . C'est le point C.

**Tout corps pur est caractérisé par l'existence d'un point critique au-delà duquel la distinction entre phase liquide et phase gazeuse n'est plus possible. Le couple  $[T_c, P_s(T_c)]$  est unique et caractéristique du corps pur étudié. Tout état situé au-delà de ce point critique est appelé état fluide, ou fluide hypercritique, du corps pur considéré.**



**Doc. 11.** Isothermes de  $\text{SF}_6$  (résultats expérimentaux).

- ①  $\theta_1 = 45,5 \text{ }^\circ\text{C}$  ; ②  $\theta_2 = 37 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  
③  $\theta_3 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ .



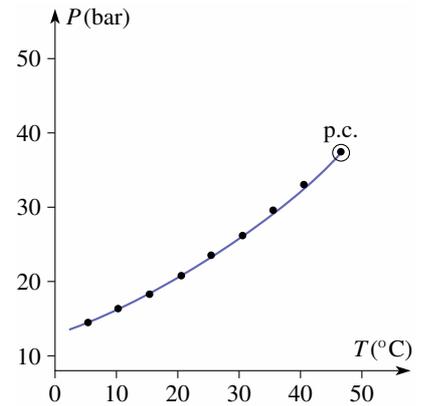
**Doc. 12.** Aspect du tube de compression.  $\theta < \theta_c$ .

• En utilisant les relevés de température et de pression, nous pouvons tracer la courbe donnant la pression de vapeur saturante de  $\text{SF}_6$  en fonction de la température (doc. 13), dont nous allons étudier les caractéristiques dans le paragraphe suivant.

#### Remarque

• Des courbes semblables à celles étudiées ici ont été tracées pour la première fois au XIX<sup>e</sup> siècle par le physicien irlandais Thomas Andrews (1813-1885) pour le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  : il a ainsi mis en évidence l'existence du point critique et la continuité des états liquide et gazeux.

• Toutes les possibilités du dispositif n'ont pas été évoquées ici ; celui-ci permet notamment de mieux étudier le comportement du corps pur autour du point critique et d'observer un phénomène spectaculaire de diffusion de la lumière par le corps pur dans l'état critique appelé « opalescence critique ».



Doc. 13. Courbe de pression de vapeur saturante. p.c. = point critique.

## 3 Diagramme (P, T)

Pour un corps pur monophasé, les variables  $P$  et  $T$  sont indépendantes, mais lorsqu'un équilibre diphasé est réalisé, il existe, d'après les résultats expérimentaux que nous venons d'interpréter, une loi d'évolution  $P = f(T)$ .

### 3.1. Point critique

La courbe de l'équilibre liquide-vapeur est limitée dans sa partie supérieure par le point critique C. Il n'y a pas de limite dans le cas de l'équilibre liquide-solide (doc. 14).

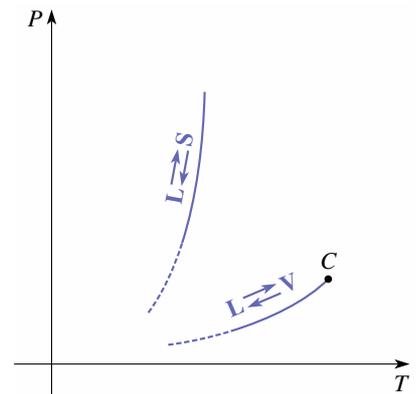
Le tableau présente les valeurs de  $T_c$  (et  $t_c$  en degré Celsius, symbole : °C) pour divers corps purs (doc. 15) :

		$t_c$ (°C)	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)
He	hélium	-267,91	5,24	2,26
H <sub>2</sub>	dihydrogène	-239,9	33,2	12,80
N <sub>2</sub>	diazote	-147,1	162,2	33,49
O <sub>2</sub>	dioxygène	-118,8	154,3	49,71
CO <sub>2</sub>	dioxyde de carbone	31,0	304,1	72,95
SO <sub>2</sub>	dioxyde de soufre	157	430	75,24
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	éthanol	243,1	516,2	63,11
H <sub>2</sub> O	eau	374,1	647,2	218
NH <sub>3</sub>	ammoniac	132,3	405,4	113
Hg	mercure	> 1 550	> 1 820	> 500

Doc. 15. Quelques valeurs de points critiques.

Nous constatons que, dans l'ensemble, pressions et températures critiques varient dans le même sens.

Remarquons que parmi les corps gazeux à température ambiante et pression atmosphérique de ce tableau,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ont une température critique supé-



Doc. 14. Équilibres du liquide.

rieure à 25 °C. Ils peuvent être conservés à l'état liquide à cette température. Les autres gaz He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> doivent être refroidis avant leur liquéfaction.

### 3.2. Point triple

Que deviennent les courbes de changement d'état liquide-vapeur et liquide-solide à basse température ?

L'expérience montre qu'au-dessous d'une valeur particulière de la température  $T_{\text{III}}$  et d'une valeur particulière de la pression  $P_{\text{III}}$  la phase liquide d'un corps pur n'est plus stable et que seul l'équilibre solide-gaz peut être réalisé.

La courbe  $P(T)$  de l'équilibre solide-gaz est limitée dans sa partie supérieure par le point  $(P_{\text{III}}, T_{\text{III}})$ . *En ce point, les trois phases solide, liquide et gaz du corps pur coexistent : ce point est appelé point triple.*

**Pour la plupart des corps purs, il existe un couple unique  $(P_{\text{III}}, T_{\text{III}})$  pour lequel les trois phases (solide, liquide, gaz) sont simultanément en équilibre. Le point correspondant est appelé *point triple* du corps pur considéré.**

**Les coordonnées de ce point triple sont caractéristiques du corps pur considéré.**

Ainsi pour l'eau,  $P_{\text{III}} = 603 \text{ Pa}$  (soit environ  $6,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ ) ;  $T_{\text{III}} = 273,16 \text{ K}$ . Cette température sert de référence à la définition de l'échelle de température légale (cf. chapitre 1).

L'échelle légale de température définie à partir du gaz parfait est peu pratique à mettre en œuvre. Pour cette raison, certains des points triples servent de points fixes pour l'échelle internationale pratique de température : par exemple <sup>1</sup>H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

Le tableau (doc. 16) présente les valeurs de  $T_{\text{III}}$  et  $P_{\text{III}}$  pour divers corps.

		$T_{\text{III}} \text{ (K)}$	$P_{\text{III}} \text{ (bar)}$
<sup>1</sup> H <sub>2</sub>	dihydrogène	13,81	$70,4 \cdot 10^{-3}$
<sup>2</sup> H <sub>2</sub>	dideutérium	18,6	0,171
Ne	néon	24,6	0,432
O <sub>2</sub>	dioxygène	54,36	$1,5 \cdot 10^{-3}$
N <sub>2</sub>	diazote	63,2	0,125
Ar	argon	83	0,683
NH <sub>3</sub>	ammoniac	195,4	$60,8 \cdot 10^{-3}$
CO <sub>2</sub>	dioxyde de carbone	216,6	5,1
H <sub>2</sub> O	eau	273,16	$6,1 \cdot 10^{-3}$

Doc. 16. Quelques valeurs de points triples.

#### 3.2.1. Mise en évidence d'un point triple

Pour mettre en évidence le point triple d'un corps pur, il suffit en général de placer ce corps sous forme liquide dans une enceinte isolée thermiquement où on fait progressivement le vide.

D'abord l'ébullition du corps se produit. Ceci correspond à l'équilibre liquide-vapeur. Comme la vaporisation nécessite un apport thermique, la température diminue progressivement jusqu'à atteindre la température du point triple où les trois phases liquide-gaz et solide coexistent.

Malheureusement, la présence de vapeur d'eau perturbe le fonctionnement d'une pompe à vide. Cette expérience n'est pas simplement réalisable pour l'eau.

En revanche, la mise en évidence des coordonnées du point triple de l'azote peut se faire à l'aide du dispositif présenté dans le document 17.

Dans une enceinte en verre reliée à une pompe à vide, on place un récipient contenant de l'azote liquide. Un manomètre repère la pression et la température est déduite de la mesure de la résistance d'un conducteur de platine étaloné.

Au départ, la pression est de 1 bar environ, et la température de l'azote de 177 K. Quand la pompe est mise en route, la pression diminue. Nous observons alors la vaporisation de l'azote : la pression et la température diminuent simultanément. Les deux phases liquide et vapeur coexistent. Puis la pression et la température se stabilisent : nous sommes en présence du point triple de l'azote (coexistence des trois phases).

On mesure  $P_{\text{III}} = 125 \text{ mbar}$  et  $T_{\text{III}} = 63 \text{ K}$ . Une précision de 10 % sur ces mesures est aisée à obtenir.

### 3.2.2. Un exemple de sublimation

La sublimation est relative au changement de phase solide  $\rightarrow$  gaz. Pour observer ce changement de phase sous la pression atmosphérique  $P_{\text{at}} \approx 1 \text{ bar}$ , il faut donc que la pression  $P_{\text{III}}$  du corps pur soit supérieure à 1 bar. Dans le cas du dioxyde de carbone, les coordonnées du point triple sont  $T_{\text{III}} = 216,6 \text{ K}$  (soit  $-56,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et  $P_{\text{III}} = 5,1 \text{ bar}$  (doc. 18).

En ouvrant au maximum une bouteille de  $\text{CO}_2$ , la détente provoque une diminution de température suffisante pour que le dioxyde de carbone se solidifie et se transforme en neige carbonique, ou carboglace.

Il est possible de prendre ces morceaux de carboglace dans la main : ils disparaissent alors assez rapidement sans laisser de trace. Cette glace se sublime sous la pression atmosphérique.

Il est aussi possible de mettre en évidence la sublimation de l'iode. Cet halogène se présente sous la forme de paillettes d'aspect métallique et de couleur sombre. À l'air libre, il se sublime sous forme de vapeurs violettes et irritantes.

De même le métal du filament des lampes à incandescence se sublime, la vapeur métallique se dépose pour former un dépôt sur l'ampoule en verre.

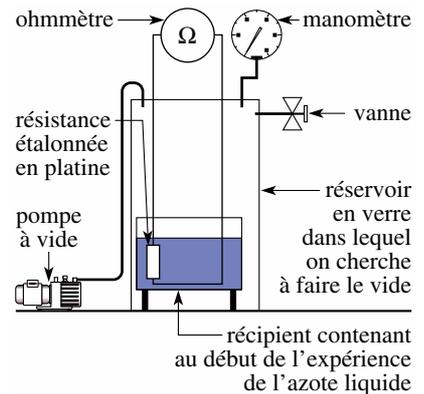
### 3.3. Analyse et interprétation du diagramme (P, T)

Nous pouvons maintenant tracer l'allure des trois courbes  $P(T)$  sur un diagramme (doc. 19).

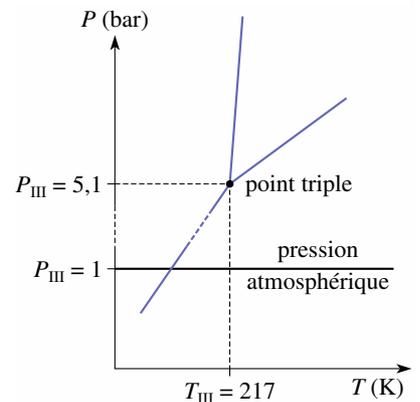
Ces trois courbes créent un régionnement du plan.

Donnons les caractéristiques principales de ce diagramme :

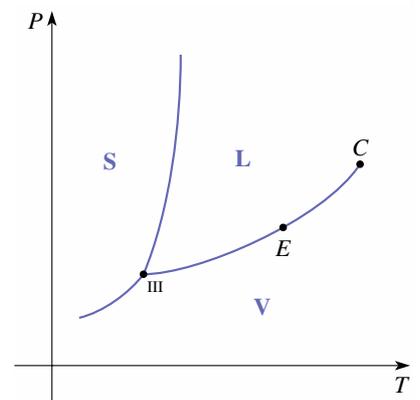
- Tout point  $E$ , situé sur une courbe, correspond à un équilibre entre deux phases du corps pur. Quand deux phases coexistent, un seul paramètre intensif  $P$  ou  $T$  suffit à déterminer le système étudié.
- Le point (III) correspond au point triple où les trois phases solide, liquide et gaz coexistent et où les deux paramètres intensifs  $P$  et  $T$  sont fixés.



Doc. 17. Dispositif permettant de mettre en évidence le point triple de l'azote.



Doc. 18. La pression du point triple de  $\text{CO}_2$  étant supérieure à la pression atmosphérique, il est possible de mettre en évidence la sublimation du dioxyde de carbone dans des conditions simples.



Doc. 19. Diagramme (P, T) du corps pur.

• Pour un point extérieur aux courbes, le système n'est plus en équilibre diphasé. Les deux paramètres intensifs  $P$  et  $T$  sont indépendants l'un de l'autre. Nous sommes alors dans le domaine d'existence de l'une des phases.

Soit un corps pur en équilibre liquide-gaz représenté par un point  $E$  (doc. 20). Si nous chauffons le système à pression constante, la température est inchangée tant qu'il y a du liquide, et le point représentatif du système reste en  $E$ .

Lors de la disparition de la dernière goutte de liquide, l'équilibre est rompu ; le point représentatif se déplace en dehors de la courbe jusqu'à l'arrêt du chauffage (trajet  $EV$ ).

La partie de plan à droite de  $E$  est donc le domaine du gaz. Ce raisonnement valable pour les trois courbes d'équilibre permet de régionner complètement le plan ( $P, T$ ).

• Le point  $C$  correspond au point critique. Au-delà de ce point, la courbe d'équilibre liquide-vapeur n'existe plus. Nous retrouvons le domaine du fluide. Il n'y a plus de différence entre le gaz et le liquide. Les propriétés physiques de l'état correspondant sont continues, nous ne pouvons préciser si ce sont celles du gaz ou du liquide.

De plus, le passage d'un point du gaz ( $T_{(v)} < T_C, P_{(v)} < P_C$ ) à un point du liquide ( $T_{(l)} < T_C, P_{(l)} < P_C$ ) peut se faire de deux façons : soit par l'intermédiaire d'un changement d'état où l'on observe nettement les discontinuités (point  $E$ ), soit en faisant le « tour » du point critique et, en ce cas, nous n'observerons aucune discontinuité des propriétés du corps pur étudié (doc. 21).

Intéressons-nous à la pente  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_E$  de la courbe  $P(T)$  relative à un équilibre entre deux phases au point  $E$ . Nous montrerons, en seconde année, que cette pente est inversement proportionnelle à la différence des volumes massiques :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} \propto \frac{1}{v_{\varphi_2} - v_{\varphi_1}} :$$

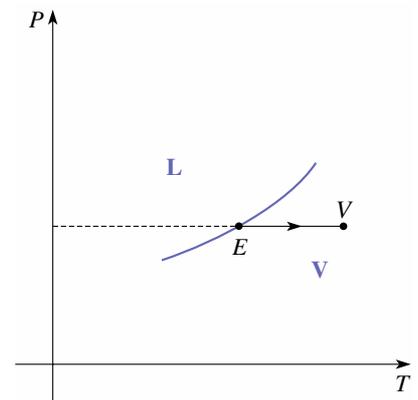
- pour l'équilibre liquide-vapeur la pente est toujours positive et est faible (pour l'eau  $\approx 7 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$  au point triple) ;
- pour l'équilibre solide-vapeur, la pente est aussi toujours positive et faible (pour l'eau  $\approx 8 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$  au point triple) ;
- pour l'équilibre solide-liquide la pente est grande en valeur absolue. Elle est en général positive. Dans le cas de l'eau (et aussi de l'antimoine, du bismuth et du gallium) elle est négative ( $\approx -1,3 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$  au point triple). Le volume massique de la glace est d'environ 1,1 fois celui de l'eau liquide. Ceci est dû à la présence de liaisons hydrogène dans la glace qui maintiennent une certaine distance entre les molécules. Leur rupture entraîne un « effondrement » de la structure cristalline (doc. 22).

Remarquons que la pente de la courbe correspondant à l'équilibre solide-gaz au point triple est supérieure à celle correspondant à l'équilibre liquide-gaz.

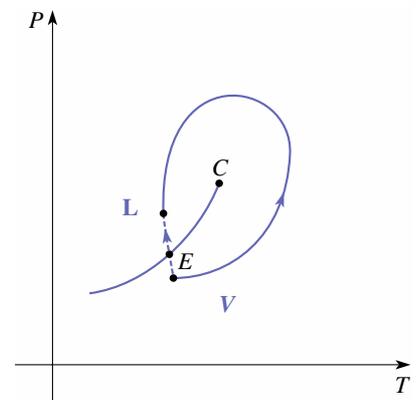
### 3.4. Étude de $P_s(T)$ dans le cas de l'eau

#### 3.4.1. Expérience

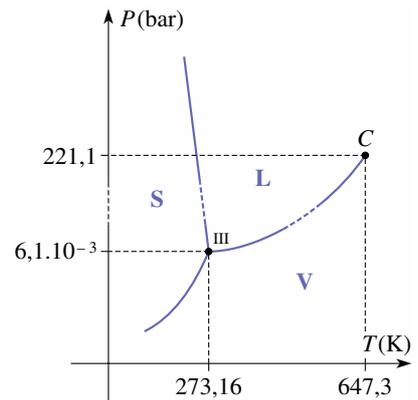
En laboratoire, avec de nombreuses précautions, il est possible d'étudier expérimentalement l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température. L'expérience proposée permet de travailler dans un domaine de température de  $30^\circ\text{C}$  à  $90^\circ\text{C}$ . Le dispositif est présenté sur le document 23.



Doc. 20. Chauffage isobare d'un mélange liquide-vapeur.



Doc. 21. Tour du point critique.

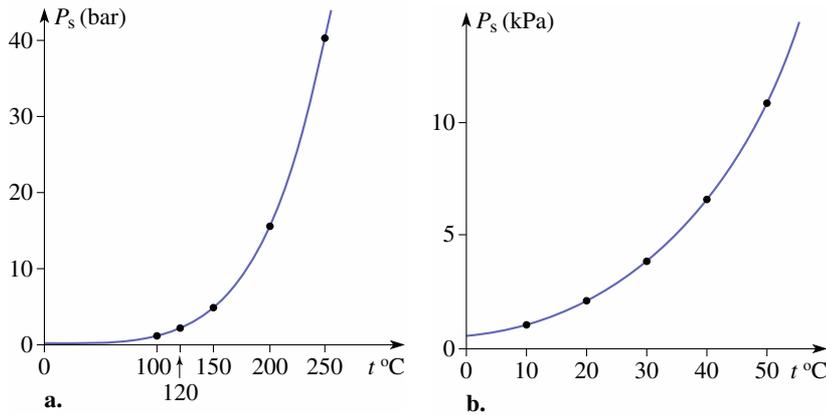


Doc. 22. Diagramme ( $P, T$ ) de l'eau : la pente de l'équilibre liquide  $\rightleftharpoons$  solide est négative.

Le robinet R est ouvert. De l'eau pure, contenue dans un ballon, est portée à ébullition. La vapeur d'eau à pression atmosphérique envahit alors les canalisations. Le chauffage est coupé, le robinet R fermé. La température de l'eau diminue alors progressivement, et simultanément, nous observons une ascension du mercure dans la partie gauche du tube en U. Il est alors possible de construire la courbe  $P_s(T)$  dans un domaine restreint de température.

### 3.4.2. Évolution de $P_s(T)$

Les courbes jointes (doc. 24) représentent les variations de  $P_s$  en fonction de  $t$  (°C) dans le cas de l'eau.



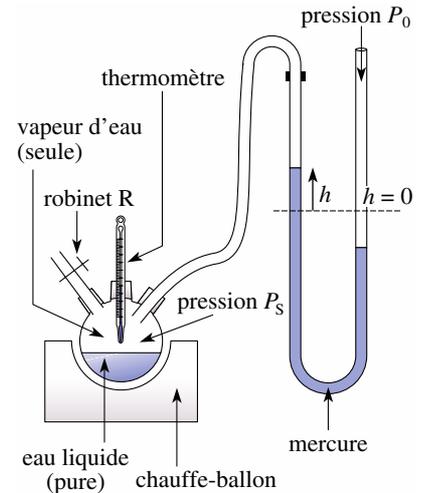
**Doc. 24.** Évolution de  $P_s$  (pression de vapeur saturante de l'eau) en fonction de la température. **a.** De 0 °C à 250 °C. **b.** De 0 °C à 50 °C.

### 3.4.3. Analyse des courbes

On peut modéliser cette évolution  $P_s(T)$  en fonction du domaine de température.

domaine	modélisation	commentaires
au voisinage d'une température $t_0$ °C	$P_s = A + B(t - t_0) + C(t - t_0)^2$	bonne précision dans un domaine de 10 °C autour de $t_0$ .
$t$ °C entre 95 °C et 105 °C	$P_s = 101,4 + 3,62(t - 100) + 0,053(t - 100)^2$ (en kPa)	cette formule donnant $P_s$ en kPa permet d'atteindre la précision du millième
$t$ °C entre 100 °C et 200 °C	$P_s = \left(\frac{t}{100}\right)^4$	<b>formule de Duperray</b> cette formule donnant $P_s$ en bar est précise à 2 % près
$t$ °C entre 0 °C et 150 °C	$\log P_s = A - \frac{B}{T}$	<b>formule de Rankine ou de Callendar</b> , en prenant : $P_s = 101\,400$ Pa ; $T = 373,15$ K $P_s = 13\,340$ Pa ; $T = 325,05$ K cette formule est correcte avec une précision à 1 % près
$t$ °C entre 0 °C et 200 °C $T$ (K) entre 270 K et 470 K	$\log P_s = A - \frac{B}{T} - C \ln T$	<b>formule de Dupré</b> cette formule est correcte avec une excellente précision sur un large domaine de température

**Doc. 25.** Diverses modélisations de  $P_s$  (pression de vapeur saturante de l'eau) en fonction de la température.



**Doc. 23.** Dispositif expérimental permettant d'étudier les variations de  $P_s$  (pression de vapeur saturante de l'eau) en fonction de la température. La température est repérée à l'aide du thermomètre, et la pression  $P_s$  est donnée par  $P_s = P_0 - 2\rho_{\text{Hg}}gh$ ,  $P_0$  représentant la valeur de la pression atmosphérique au moment de l'expérience.

Ainsi dans le cas de l'expérience (cf. § 3.4.1), la formule de Rankine :

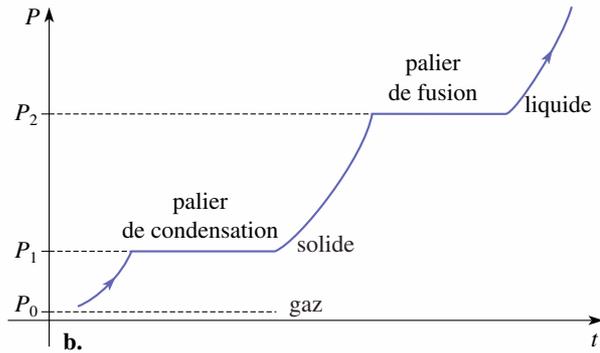
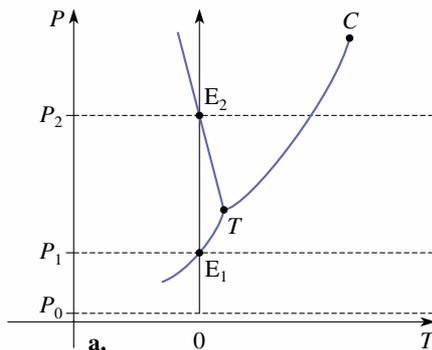
$\log P_s = A - \frac{B}{T}$  doit être correctement vérifiée, ce qui est le cas expérimentalement.

# Application 1

## Compression isotherme de la vapeur d'eau

Soit une quantité d'eau vapeur de masse  $m$  sous la pression  $P_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  bar à la température de  $0,00$  °C. On donne  $T_{\text{III}} = 0,01$  °C. Comprimons progressivement de manière isotherme cette masse jusqu'à une pression de 2 bar.

Décrire les phénomènes observés. Schématiser sur un diagramme  $(P, T)$  le chemin suivi par le système. Donner l'allure de la courbe  $P = f(t)$  pour cette transformation.



Doc. 26a. Diagramme  $(P, T)$ . b. Courbe  $P = f(t)$ .

L'eau vapeur est comprimée jusqu'à une pression  $P_1$  légèrement inférieure à  $P_{\text{III}}$ , puisque la température est légèrement inférieure à  $T_{\text{III}}$ .

La compression permet de condenser l'eau à pression  $P_1$  constante (point  $E_1$ ) jusqu'à disparition de la phase vapeur.

Le solide est alors comprimé jusqu'à  $P_2 = 1$  bar, pression pour laquelle on observe la fusion de l'eau (point  $E_2$ ). Enfin le liquide est comprimé sans transition de phase ultérieure. Le document 26 permet de suivre les évolutions.

## 4 Diagramme $(P, v)$ pour l'équilibre liquide-vapeur

### 4.1. Isothermes dans le diagramme de Clapeyron $(P, v)$

Étudions le tracé des isothermes dans le diagramme  $(P, v)$  pour un corps pur quelconque en nous restreignant au changement d'état liquide-vapeur où  $v$  est le volume massique.

Les résultats des expériences menées sur  $\text{SF}_6$  peuvent être généralisés à tout corps pur. Trois cas se présentent en fonction de la température de l'isotherme :

- pour une température supérieure ou égale à la température critique, il n'y a pas de différence expérimentale entre le liquide et la vapeur, c'est le domaine du fluide ;

• pour une température inférieure à la température critique, le volume varie à pression constante lors du palier de changement d'état définissant la pression de vapeur saturante d'un corps pur ;

• pour une température inférieure à la température triple, la phase liquide n'existe pas. L'équilibre liquide-vapeur ne peut intervenir : l'isotherme triple ( $T = T_{III}$ ) est donc la dernière isotherme que nous devons considérer.

Pour une température comprise entre  $T_{III}$  et  $T_C$ , l'isotherme est constituée de trois parties, deux courbes où  $P$  est une fonction décroissante du volume massique correspondant à un système monophasé et un segment horizontal à pression égale à la pression de vapeur saturante où le système est diphasé (doc. 27 et 28).

## 4.2. Courbe de saturation

Les points V et L du diagramme du document 27 sont les deux extrémités du palier de changement d'état, c'est-à-dire les cas extrêmes correspondant à un système diphasé.

Le point V correspond à l'apparition de la première goutte de liquide lors de la compression isotherme d'un gaz.

Le point L correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur lors de la détente isotherme d'un liquide.

Le lieu des points V est appelé courbe de rosée et celui des points L, courbe d'ébullition.

Étudions les isothermes limites :

• *l'isotherme critique* : pour des températures supérieures à  $T_C$  il n'y a plus de palier de changement d'état. Expérimentalement, le changement d'état se produit pour un volume  $v_C$  et une pression  $P_C$  fixées. Le point critique fait partie de chacune des deux courbes de rosée et d'ébullition. Les deux courbes se rejoignent en ce point et n'en forment donc qu'une seule appelée **courbe de saturation** ;

• *l'isotherme triple* : pour des températures inférieures à  $T_{III}$ , la phase liquide n'existe plus. Le palier de l'isotherme triple, ou ligne triple, « ferme » la courbe de saturation.

## 4.3. Régionnement du diagramme

La courbe de saturation et l'isotherme triple permettent d'envisager un régionnement de l'espace :

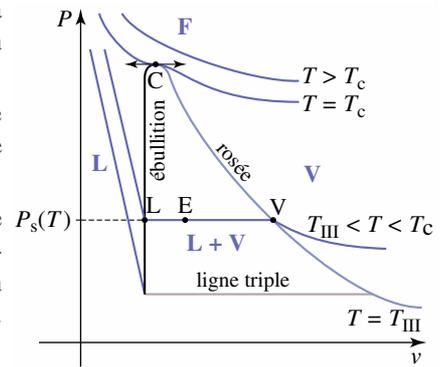
• tout point correspondant à une température supérieure à  $T_C$  fait partie du domaine monophasé du fluide {F} ;

• tout point correspondant à une température comprise entre  $T_{III}$  et  $T_C$ , et n'appartenant pas au domaine délimité par la ligne triple et la courbe de saturation est un état monophasé du corps pur : domaine {L} du liquide ou domaine {V} du gaz. Un point du domaine (V) est appelé **vapeur sèche** ;

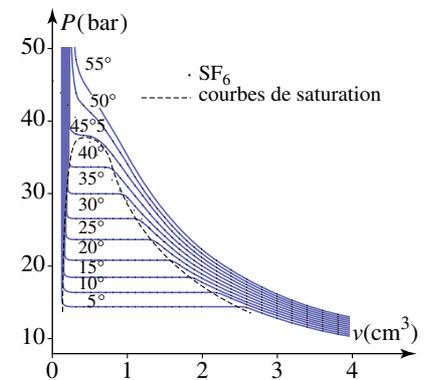
• tout point L de la courbe d'ébullition correspond à un état monophasé du liquide à la limite d'ébullition ;

• tout point V de la courbe de rosée correspond à un état monophasé gazeux à la limite de la liquéfaction. Ce point correspond à la **vapeur saturante** ;

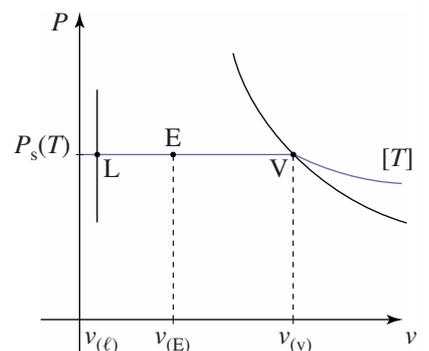
• tout point E situé à l'intérieur du domaine limité par la courbe de saturation et la ligne triple correspond à un état diphasé du corps pur {L, V}. Les projections, L et V, de E sur la **courbe de saturation** indiquent la composition du système (doc. 29) :



Doc. 27. Courbes de saturation. Domaine d'équilibre liquide-vapeur.



Doc. 28. Diagramme de Clapeyron. Réseaux d'isothermes de  $SF_6$  (résultat expérimental).



Doc. 29. Palier de changement d'état.

Remarques

La vapeur peut présenter un retard à la liquéfaction. Dans ce cas, le point  $(P, v)$  correspondant à cet état est situé à l'intérieur du domaine  $\{L, V\}$ . On parle alors de **vapeur sursaturante**.

Il est possible de passer du domaine  $\{L\}$  au domaine  $\{V\}$  sans passer par le domaine diphasé  $\{L, V\}$  comme nous l'avons remarqué au § 3.3.

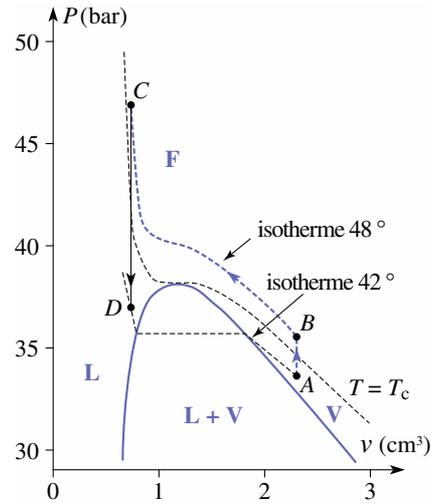
• Le document 29 montre un chemin possible pour  $SF_6$ . En partant du point A vapeur à  $\theta_A = 42^\circ C$ , on peut parvenir en D liquide à la même température sans changement d'état en « faisant le tour » du point critique sans couper la courbe de saturation.

Par exemple (doc. 30) :

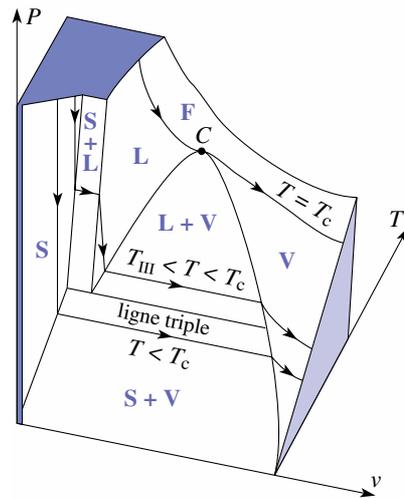
1. AB : échauffement isochore jusqu'à  $\theta_B = 48^\circ C > \theta_C = 45,5^\circ C$  ;
2. BC : compression isotherme ;
3. CD : refroidissement isochore jusqu'à  $\theta_D = \theta_A$ .

• Le diagramme du document 27 peut être généralisé aux autres changements d'état du corps pur (équilibres liquide-solide et gaz-solide).

• Les documents 31 et 32 montrent les diagrammes en trois dimensions donnant les surfaces caractéristiques des corps purs.

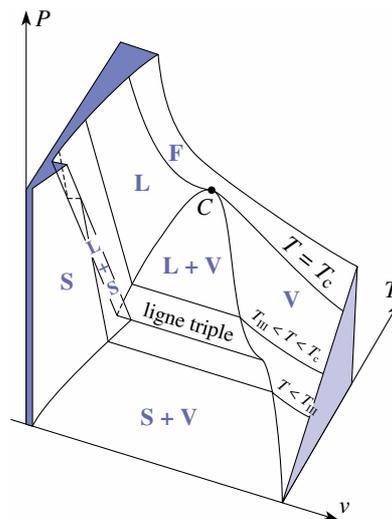


Doc. 30. Tour du point critique.



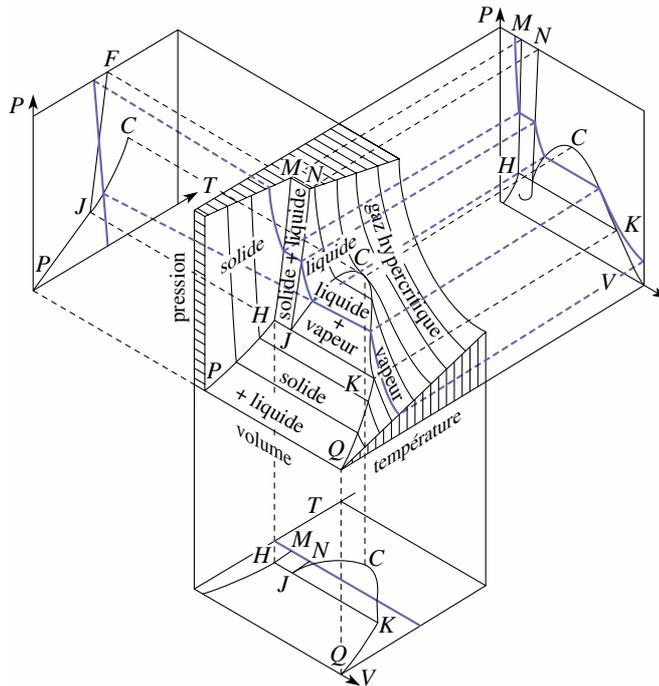
Doc. 31. Surfaces caractéristiques

d'un corps  $\left[ \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{fusion}} > 0. \right]$



Doc. 32. Surfaces caractéristiques de l'eau pure dans un diagramme pression-volume massique-température.

- Sur le document 33, nous visualisons les projections des surfaces caractéristiques sur les plans : nous retrouvons en particulier les diagrammes  $(P, T)$  et  $(P, v)$ .
- Sur le document 33 (page suivante), dans le cas de l'eau, la pente de la droite JF est inversée et fait référence au § 3.3.



◀ **Doc. 33.** Surfaces caractéristiques d'un corps et des projections ( $P, T$ ), ( $P, v$ ) et ( $T, v$ ).

#### 4.4. Cas particulier du point critique

Au point critique  $C$ , l'isotherme dans le diagramme ( $P, v$ ) admet un point d'inflexion ( $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$ , pour  $T = T_c$ ) à tangente horizontale ( $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$ , pour  $T = T_c$ ) (cf. exercice 5).

La compressibilité du fluide  $\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$  diverge donc au point critique.

Le liquide est susceptible de subir de fortes variations de densité : il diffuse alors la lumière de façon importante, ce qui permet d'observer le phénomène « d'opalescence critique » en ce point, c'est-à-dire une forte irisation de la lumière vue par transparence à travers le fluide.

## 5 Variations des fonctions d'état au cours d'une transition de phase

Nous nous intéressons aux variations des fonctions d'état de l'unité de masse d'un corps pur lors du changement de phase à température constante.

### 5.1. Application du premier principe

#### 5.1.1. Enthalpie de changement d'état

Si nous considérons un kilogramme de corps pur passant de l'état liquide à la température  $T$  et à la pression de vapeur saturante  $P_s(T)$  à l'état gazeux à la même température et à la même pression, la variation de l'enthalpie du système est :  $\Delta H = h_{(v)} - h_{(l)}$ , puisque l'enthalpie est une fonction d'état.

$h_{(l)}$  désigne l'enthalpie massique de la phase liquide en équilibre avec la vapeur à  $T$  et  $h_{(v)}$  l'enthalpie massique de la phase gazeuse en équilibre avec le

liquide à  $T$ . Ces grandeurs ne sont fonction que de  $T$ , puisque la pression de vapeur saturante est une fonction de la température seule.

Cette définition se généralise aux deux autres transitions de phase (liquide-solide et solide-vapeur) qui ont les mêmes caractéristiques.

**On appelle enthalpie de changement d'état à la température  $T$ , notée  $\ell_{\varphi_1, \varphi_2}$ , la variation d'enthalpie de l'unité de masse de corps pur lors de la transition de phase  $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$  sous la pression d'équilibre  $P_s(T)$  :**

$$\ell_{\varphi_1, \varphi_2}(T) = h_{\varphi_2}(T) - h_{\varphi_1}(T),$$

où  $h_{\varphi_i}$  est l'enthalpie massique du corps pur sous la phase  $\varphi_i$  à la température  $T$  et à la pression d'équilibre.  $\ell_{\varphi_1, \varphi_2}(T)$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Que représente l'enthalpie de changement d'état ?

Elle est liée à une transformation monobare puisque les pressions initiale et finale sont égales. D'après le chapitre 4, dans une transformation monobare, l'échange thermique est égal à la variation d'enthalpie  $Q_p = \Delta H$ .

**L'enthalpie de changement d'état représente donc le transfert thermique du système lors du passage de l'unité de masse de l'état (1) à l'état (2) à température  $T$  et la pression de vapeur saturante  $P_s(T)$  :**

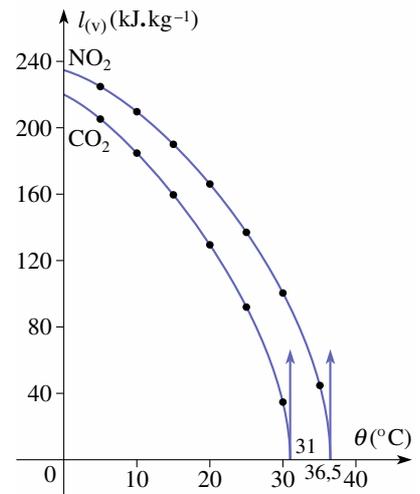
$$Q_{\varphi_1, \varphi_2} = \ell_{\varphi_1, \varphi_2}.$$

Les trois enthalpies de changement d'état habituellement utilisées sont  $\ell_{(v)}$ ,  $\ell_{(f)}$  et  $\ell_{(s)}$ , enthalpies de vaporisation, de fusion et de sublimation qui sont toutes trois **positives** ; il faut en effet chauffer un corps pur liquide pour le transformer en vapeur à température constante. Il en est de même pour les autres transitions.

Nous avons dit que l'enthalpie de transition de phase était fonction de la température ; le document 34 montre l'évolution de  $\ell_{(v)}(T)$  pour le dioxyde de carbone et le dioxyde d'azote. L'enthalpie de vaporisation diminue avec la température jusqu'à s'annuler au point critique pour lequel disparaît la discontinuité liquide-vapeur. Nous pouvons remarquer qu'au point critique les courbes présentent une tangente verticale.

#### Remarque

L'enthalpie massique de changement d'état est parfois appelée *chaleur latente de changement d'état* ; le terme « chaleur » a déjà été interprété et l'adjectif « latente » indique que cette quantité est « cachée » dans le corps pur avant d'être libérée lors de la transition de phase.



**Doc. 34.** Évolution de l'enthalpie de vaporisation de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{NO}_2$ .

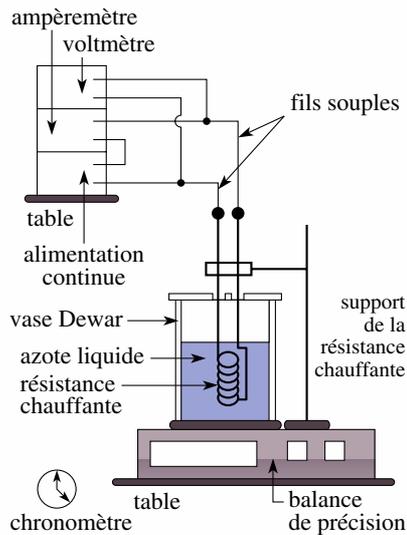
## Application 2

### Exemple de mesure d'une enthalpie de changement d'état ; enthalpie massique de vaporisation de l'azote

Il est possible de mesurer au laboratoire l'enthalpie massique de vaporisation de l'azote en utilisant un dispositif simple (doc. 35).

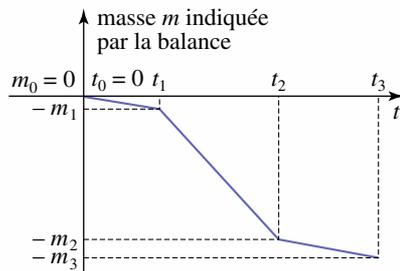
La résistance du dispositif, plongeant entièrement dans l'azote liquide, est alimentée par une tension continue.

Les mesures de l'intensité  $I$  et de la différence de potentiel  $U$  permettent de connaître la puissance fournie à la résistance.



**Doc. 35.** Sur une balance de précision repose un vase Dewar contenant de l'azote liquide et un support permettant de maintenir dans l'azote une résistance chauffante, dont on peut connaître la puissance fournie.

le document 36 indique la perte de masse.



**Doc. 36.** À  $t_0 = 0$ , la balance est tarée :  $m_0 = 0$ . De  $t_0$  à  $t_1$ , nous observons la perte de masse due aux fuites ; de  $t_1$  à  $t_2$  la perte de masse est due aux fuites et à la puissance  $P$  fournie à la résistance ;  $t_2$  à  $t_3$ , la perte de masse est à nouveau due aux fuites.

1. À  $t_0 = 0$ , la balance est tarée : elle donne l'indication  $m_0 = 0$ .
2. De  $t_0$  à  $t_1$ , nous observons la perte de masse  $\Delta m_1 = m_1 - m_0$  due aux fuites thermiques du récipient.
3. À la date  $t_1$ , on alimente la résistance en lui fournissant une puissance  $P$ . De  $t_1$  à  $t_2$  (intervalle de

temps  $\Delta t_2 = t_2 - t_1$ ), la perte de masse  $\Delta m_2 = m_2 - m_1$  est due aux fuites et à l'énergie  $P\Delta t_2$  fournie à la résistance.

4. À la date  $t_2$ , on arrête l'alimentation de la résistance. De  $t_2$  à  $t_3$  (intervalle de temps  $\Delta t_3 = t_3 - t_2$ ), la perte de masse  $\Delta m_3 = m_3 - m_2$  est à nouveau due uniquement aux fuites.

On mesure  $P = 247 \text{ W}$ .

$t_0 = 0$	$t_1 = 30 \text{ s}$	$t_2 = 75 \text{ s}$	$t_3 = 115 \text{ s}$
$m_0 = 0$	$m_1 = 1,60 \text{ g}$	$m_2 = 56,1 \text{ g}$	$m_3 = 58,2 \text{ g}$

Évaluer la valeur de l'enthalpie de changement d'état de l'azote sous pression atmosphérique.

Calculons d'abord une valeur approchée de la perte de masse par unité de temps due aux fuites en faisant la moyenne sur les intervalles de temps  $[t_0, t_1]$  et  $[t_2, t_3]$  :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{fuites}} = \frac{1}{2} \left( \frac{m_1}{t_1} + \frac{m_3 - m_2}{t_3 - t_2} \right) \approx 0,053 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Pendant l'intervalle de temps  $[t_1, t_2]$ , la perte de masse est due aux fuites et à l'énergie fournie par la résistance thermique :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{1 \rightarrow 2} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{fuites}} + \left(\frac{dm}{dt}\right)_{P \text{ résistance}}.$$

Ce qui donne comme perte de masse par unité de temps due à la puissance dissipée dans la résistance :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{P \text{ résistance}} &= \left(\frac{dm}{dt}\right)_{1 \rightarrow 2} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{fuites}} \\ &= \frac{m_2 - m_1}{t_2 - t_1} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{fuites}} \approx 1,16 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Appelant  $\ell_v$ , l'enthalpie massique de vaporisation de l'azote, nous avons :

$$\ell_v \left(\frac{dm}{dt}\right)_{P \text{ résistance}} = P, \text{ soit } \ell_v = 214 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

La valeur tabulée pour l'enthalpie massique de vaporisation de l'azote est  $198,5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Cette méthode permet une mesure simple de l'ordre de grandeur de l'enthalpie massique de vaporisation de l'azote.

## 5.2. Énergie interne de changement d'état

La définition de l'énergie interne de changement d'état est semblable à celle de l'enthalpie de changement d'état. L'énergie interne de changement d'état à la température  $T$  est égale à la variation d'énergie interne de l'unité de masse de corps pur à pression égale à la pression d'équilibre  $P_s(T)$  lors de la transition de phase  $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$  :  $\Delta u_{\varphi_1, \varphi_2} = u_{\varphi_2} - u_{\varphi_1}$ .

La relation  $H = U + PV$  permet de relier cette grandeur à l'enthalpie de changement d'état.

$$\Delta u_{\varphi_1, \varphi_2} = \ell_{\varphi_1, \varphi_2} - P_s(T)(v_{\varphi_2} - v_{\varphi_1})$$

où  $v_{\varphi_1}$  et  $v_{\varphi_2}$  sont les volumes massiques des deux phases.

Que représente l'énergie interne de changement d'état ?

Envisageons la vaporisation dans le vide d'un liquide à température  $T$  fixée (doc. 37).

En général l'énergie interne d'une phase condensée dépend peu de la pression. En conséquence la pression initiale du système n'est pas significative.

Si dans l'état final, la phase liquide et la phase gaz coexistent, la pression est égale à la pression de vapeur saturante  $P_s(T)$ .

La transformation est isochore donc, d'après le chapitre 2, l'échange thermique est égal à la variation d'énergie interne :  $Q_v = \Delta U$ .

$u$  est une fonction d'état et ne dépend que de l'état initial et final. Si  $m$  est la masse de corps vaporisée  $\Delta U = m\Delta u_{(\ell, v)}$ .

$\Delta u_{(\ell, v)}$  apparaît donc comme la chaleur à fournir pour vaporiser l'unité de masse de corps pur dans le vide à la température  $T$  sous la pression finale d'équilibre  $P_s(T)$ .

Dans le cas où le volume de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase vapeur et où la phase vapeur peut être assimilée à un gaz parfait :

$$P_s(T)(v_v - v_\ell) \approx P_s(T)v_v \approx \frac{RT}{M} \quad \text{où } M \text{ est la masse molaire du corps étudié.}$$

Soit :

$$\Delta u_{\ell, v} = \ell_v - \frac{RT}{M}$$

## 5.3. Entropie de changement d'état

La définition de l'entropie de changement d'état est aussi semblable à celle de l'enthalpie de changement d'état. L'entropie de changement d'état à la température  $T$  est égale à la variation d'entropie de l'unité de masse de corps pur à pression égale à la pression d'équilibre  $P_s(T)$  lors de la transition de phase  $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$  :

$$\Delta s_{\varphi_1, \varphi_2} = s_{\varphi_2} - s_{\varphi_1}$$

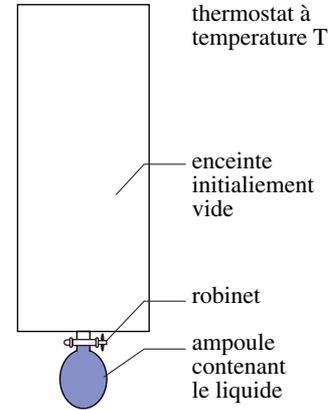
Quelle relation peut-on déduire du fait que la transformation à la température  $T$  et à la pression  $P_s(T)$  correspond à l'équilibre entre les deux phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  ?

Prenons pour système le fluide étudié en contact thermique avec un thermostat à la température  $T$  et échangeant du travail (travail de pression à la pression  $P_s(T)$ ) avec une source de travail idéale.

Étudions les variations d'enthalpie et d'entropie du système lors du passage d'une masse  $dm$  de fluide de l'état (1) à l'état (2), le système étant à la température  $T$  et la pression  $P_s(T)$  d'équilibre :

- $dH = \ell_{\varphi_1, \varphi_2} dm$  d'après la définition de l'enthalpie de changement d'état.

- $dS = \Delta s_{\varphi_1, \varphi_2} dm$ .



Doc. 37. Vaporisation dans le vide.

L'application du second principe (cf. chapitre 5, § 4.2.1.) conduit à :

$$dS = \delta\mathcal{S}_{\text{échange}} + \delta\mathcal{S}_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad \delta\mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{thermostat}}} = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \delta\mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$$

car le changement d'état se produit à la pression  $P_e(T)$  d'équilibre entre les deux phases, c'est-à-dire que l'évolution de matière d'une phase à l'autre est réversible.

La transformation est de plus isobare donc  $\delta Q = \delta Q_p = dH$ .

Nous en déduisons la relation  $\Delta s_{\varphi_1, \varphi_2} = \frac{\ell_v}{T}$ .

**L'entropie de changement d'état d'un corps pur à la température  $T$  est la variation d'entropie massique du corps pur lors de ce changement d'état  $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$  sous la pression d'équilibre  $P_s(T)$  :**

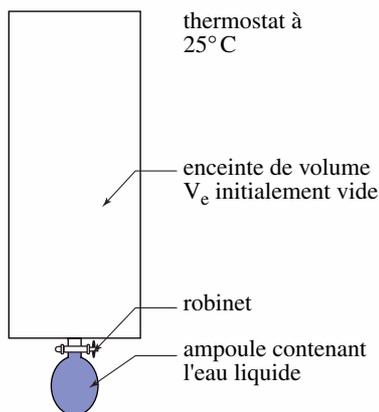
$$\Delta s_{\varphi_1, \varphi_2} = s_{\varphi_2} - s_{\varphi_1} = \frac{h_{\varphi_2} - h_{\varphi_1}}{T} = \frac{\ell_v}{T}$$

Cette entropie n'est fonction que de la température et s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## Application 3

### Vaporisation de l'eau dans le vide

Soit  $m_e = 1 \text{ g}$  d'eau à  $25^\circ\text{C}$  placée dans une ampoule de volume négligeable mise en communication avec un réservoir de volume  $V_e = 10 \text{ L}$  dans lequel le vide a été réalisé (doc. 38). L'ensemble reste à température constante :  $25^\circ\text{C}$ .



**Doc. 38.** Vaporisation de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  dans le vide.

1) En supposant que la vapeur d'eau est assimilable à un gaz parfait de masse molaire  $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et que l'eau liquide à un volume massique négligeable, calculer la masse d'eau vaporisée, la pression

finale, ainsi que le transfert thermique reçu par le système {ampoule + eau + enceinte}.

2) Reprendre la même question avec un volume de l'enceinte de  $100 \text{ L}$ .

3) Calculer, dans le cas où le volume final est de  $10 \text{ L}$ , la variation d'entropie du système, l'entropie d'échange et l'entropie créée. Conclure.

On donne pour l'eau  $\ell_v(25^\circ\text{C}) = 2470 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $P_s(25^\circ\text{C}) = 3200 \text{ Pa}$ .

Pour déterminer l'état final, il est nécessaire de savoir si l'eau a été totalement vaporisée ou non.

Il suffit de chercher si le point figuratif E du système {ampoule, eau, enceinte} est dans le domaine  $\{L, V\}$  ou dans le domaine  $\{V\}$  du diagramme  $(P, v)$  du système étudié.

Le point V a pour coordonnées :

$$P = P_s(25^\circ\text{C}) = 3200 \text{ Pa et}$$

$$v = \frac{RT}{MP_s} \approx 43 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

en négligeant le volume du liquide et en considérant la vapeur d'eau comme un gaz parfait.

1) Dans le cas de cette question :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{10^{-2} \text{ m}^3}{10^{-3} \text{ kg}} = 10 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

Le système est dans le domaine  $\{L, V\}$ . Il est donc diphasé.

La pression est donc  $P = P_s = 3\,200$  Pa. La masse d'eau sous forme vapeur est donnée par  $P_s V = \frac{m}{M} RT$  avec les hypothèses de l'énoncé, soit :

$$m = \frac{MP_s V}{RT} \approx 0,23 \text{ g.}$$

La transformation est isochore, donc le transfert thermique est égal à la variation d'énergie interne  $Q_V = \Delta U$ .

$U$  est une fonction d'état, et ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Ici la masse  $m$  d'eau a été vaporisée d'où  $\Delta U = m\Delta u_{\ell, v}$ . D'après le § 5.2,

$$\Delta u_{\ell, v} \approx \ell_v - \frac{RT}{M} \approx 2\,330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1},$$

d'où :  $Q_V \approx 540 \text{ J.}$

2) Dans le cas de cette question  $v = 100 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Le système est dans le domaine correspondant à la vapeur sèche. La totalité de l'eau est vaporisée.

La pression finale  $P$  est donnée par la loi des gaz parfaits :  $P = \frac{m_e RT}{MV_e} \approx 1\,380$  Pa. Nous vérifions que cette pression est effectivement inférieure à  $P_s(25^\circ\text{C})$ . La transformation est isochore donc  $Q_V = \Delta U$ .

Pour calculer  $\Delta U$ , imaginons le chemin suivant :

- vaporisation de l'eau à la température de  $25^\circ\text{C}$  et sous pression saturante ;

- détente isotherme de la vapeur jusqu'au volume  $V_e$ .

La variation d'énergie interne sur la première étape est  $\Delta u_L = m_e \Delta u_{\ell, v}$ .

La vapeur est considérée comme parfaite, donc son énergie interne est indépendante de la pression. La variation d'énergie interne  $\Delta U_2$  sur la deuxième étape est nulle. D'où :

$$Q_V = \Delta U = U_1 + \Delta U_2 = m_e \Delta u_{\ell, v} \approx 2\,330 \text{ J.}$$

3) L'entropie est une fonction d'état. L'entropie d'une phase condensée peut être supposée indépendante de la pression. L'état initial peut donc être assimilé à  $1 \text{ g}$  d'eau liquide, à la température de  $25^\circ\text{C}$ , sous la pression  $P_s(25^\circ\text{C})$ . L'état final correspond à  $0,77 \text{ g}$  d'eau liquide et  $0,23 \text{ g}$  de vapeur d'eau à  $25^\circ\text{C}$  sous la pression  $P_s(25^\circ\text{C})$ .

La différence d'entropie entre l'état final et l'état initial correspond donc au passage d'une masse  $m = 0,23 \text{ g}$  d'eau de l'état liquide à l'état gaz. Soit :

$$\Delta S = m \Delta s_{\ell, v} = \frac{\ell_v}{T_e} \approx 1,90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'entropie d'échange est :

$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{Q}{T_e} \approx \frac{540}{298} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1,81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1},$$

d'où l'entropie créée :

$$\mathcal{S}_{\text{créée}} = \Delta \mathcal{S} - \mathcal{S}_{\text{échange}} \approx 0,09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

La vaporisation de l'eau dans le vide s'accompagne de création d'entropie. Elle est irréversible, ce qui est conforme à l'expérience.

## 6 Caractéristiques d'un système diphasé

### 6.1. Théorème des moments

Reprenons l'étude du système diphasé faite au § 4.3. (*doc.* 29).

À pression et température fixées, alors que le volume massique du système est fixé par l'équation d'état du fluide dans les domaines  $\{L\}$  et  $\{V\}$ , il varie continûment entre les valeurs  $v_{(\ell)}$  et  $v_{(v)}$  dans le domaine  $\{L, V\}$ . Dans le diagramme  $P, T$ , les points L, V et E sont confondus en un seul point de la courbe de changement d'état liquide-vapeur.

Le point E est sur le segment  $[L, V]$  où la température et la pression sont constantes.

- Le point L correspond à un système monophasé liquide de volume massique  $v_{(\ell)}$ .
- Le point V correspond à un système monophasé gazeux de volume massique  $v_{(v)}$ .

Le volume massique d'une phase liquide ou gazeuse n'est fonction que des deux paramètres  $P$  et  $T$ . Le volume massique de la phase liquide au point E est donc

égal à celui en L, c'est-à-dire  $v_{(\ell)}$ . De même, le volume massique de la phase gazeuse en E est  $v_{(v)}$ , ceci quelle que soit la composition du mélange diphasé.

Soit  $m$  la masse totale du système,  $m_{(v)}$  et  $m_{(\ell)}$  les masses respectives de la phase vapeur et liquide au point E. Traduisons le fait que le volume du système est la somme des volumes de chacune des phases à l'aide des volumes massiques et des masses :

$$mv_{(E)} = m_{(\ell)}v_{(\ell)} + m_{(v)}v_{(v)}.$$

Cette relation peut être interprétée géométriquement avec la notion de barycentre : E est le barycentre des points L affecté de la masse  $m_{(\ell)}$  et V affecté de la masse  $m_{(v)}$ .

**On appelle titre massique  $x_{(\varphi)}$ , le rapport de la masse de la phase ( $\varphi$ ) à la masse totale du système soit pour :**

- le titre massique en liquide  $x_{(\ell)} = \frac{m_{(\ell)}}{m}$  ;
- le titre massique en vapeur  $x_{(v)} = \frac{m_{(v)}}{m}$  avec  $x_{(v)} + x_{(\ell)} = 1$ .

Utilisons la propriété du barycentre  $m\overline{OG} = \sum_i m_i\overline{OM}_i$  en prenant successivement comme origine L et V, soit  $m\overline{EL} = m_{(v)}\overline{LV}$  et  $m\overline{EV} = m_{(\ell)}\overline{LV}$ . Nous en déduisons :

$$\text{Théorème des moments : } x_{(\ell)} = \frac{m_{(\ell)}}{m} = \frac{\overline{EV}}{\overline{LV}} = \frac{v_{(v)} - v}{v_{(v)} - v_{(\ell)}} \text{ et}$$

$$x_{(v)} = \frac{m_{(v)}}{m} = \frac{\overline{LE}}{\overline{LV}} = \frac{v - v_{(\ell)}}{v_{(v)} - v_{(\ell)}}.$$

## 6.2. Fonctions d'état d'un système diphasé

Soit un corps pur diphasé à l'équilibre liquide-vapeur caractérisé par sa température  $T$ , et son titre massique en vapeur  $x_{(v)}$ . Sa pression est égale à  $P_s(T)$  fonction de la température.

Nous pouvons exprimer l'enthalpie et l'entropie massique de ce corps en fonction des grandeurs relatives au liquide et des grandeurs de changement d'état :

$$\frac{H}{m} = h(T, x_{(v)}) = x_{(v)}h_{(v)} + x_{(\ell)}h_{(\ell)} = x_{(v)}(h_{(v)} - h_{(\ell)}) + h_{(\ell)} = x_{(v)}l_v + h_{(\ell)}.$$

De même :

$$\frac{S}{m} = s(T, x_{(v)}) = x_{(v)}s_{(v)} + x_{(\ell)}s_{(\ell)} = x_{(v)}(s_{(v)} - s_{(\ell)}) + s_{(\ell)} = x_{(v)}\frac{\ell_v}{T} + s_{(\ell)}.$$

Ces grandeurs permettent de tracer différents diagrammes utilisés par les thermodynamiciens. Par exemple, dans un diagramme  $(T, s)$ , il est possible de représenter :

1. la courbe de saturation ;
2. le réseau d'isobares ;
3. le réseau d'isenthalpiques ;
4. le réseau d'isochores ;
5. le réseau d'isotitres (courbes  $x_{(v)} = \text{constante}$ ).

Un tel diagramme permet d'obtenir les valeurs numériques utiles à de nombreuses applications pratiques (condenseurs de turbines à vapeur, réfrigérateurs, pompes à chaleur, etc.)

# Application 4

## Transformations subies par un système eau liquide-eau vapeur

On donne le tableau suivant relatif à l'eau liquide et l'eau vapeur pour les températures de 100 °C à 200 °C

$t$ (°C)	100	200
$P_s$ (bar)	1,01	15,6
$h_{(\ell)}$ (kJ · kg <sup>-1</sup> )	430	850
$s_{(\ell)}$ (kJ · K <sup>-1</sup> · kg <sup>-1</sup> )	1,31	2,33
$\ell_v$ (kJ · kg <sup>-1</sup> )	2 250	1 940

### Doc. 39.

- Calculer l'enthalpie et l'entropie massiques de la vapeur saturante à 100 °C et 200 °C.
- Soit 1 kg d'eau vapeur pris à 200 °C sous 15,6 bar subissant une détente isentropique jusqu'à la température de 100 °C.

Montrer simplement qu'il y a condensation partielle de la vapeur. Quelle est la masse d'eau formée ?

- Soit 1 kg d'eau liquide pris à 200 °C sous 15,6 bar subissant une détente isentropique jusqu'à la température de 100 °C. Quelle est la masse de vapeur qui s'est formée pendant cette transformation ?
- Soit 1 kg d'eau liquide à 200 °C en équilibre avec sa vapeur subissant une détente de Joule-Thomson jusqu'à la pression de 1,01 bar. Quelle est la masse de vapeur formée ? Quelle est l'entropie créée ?

5. De la vapeur saturante à 200 °C peut-elle se condenser partiellement dans une détente de Joule-Thomson jusqu'à la pression de 1,01 bar ?

1. L'enthalpie et l'entropie massique de la vapeur saturante sont reliées à celles du liquide par les relations :

$$h_{(v)} = h_{(\ell)} + \ell_v \text{ et } s_{(v)} = s_{(\ell)} + \frac{\ell_v}{T} \text{ d'où les valeurs :}$$

$t$ (°C)	100	200
$h_{(v)}$ (kJ · kg <sup>-1</sup> )	2 280	2 790
$s_{(v)}$ (kJ · K <sup>-1</sup> · kg <sup>-1</sup> )	7,34	6,43

### Doc. 40.

2. La transformation est isentropique : Il y a égalité entre les entropies initiale et finale soit  $s_{\text{final}} = 6,43 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ . La pression de la vapeur

sèche est inférieure à celle de la vapeur saturante. Or, à température constante, l'entropie d'un gaz est une fonction décroissante de la pression donc, à température constante, l'entropie de la vapeur sèche est supérieure à celle de la vapeur saturante.

À 100 °C, l'entropie de la vapeur sèche est supérieure à  $7,34 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  ce qui n'est pas compatible avec la valeur de  $s_{\text{final}}$ . Il y a condensation partielle de la vapeur.

Si  $x$  est le titre en vapeur  $s_{\text{final}} = (1-x)s_{(\ell)} + xs_{(v)}$

$$\text{d'où : } x = \frac{s_{\text{final}} - s_{(\ell)}}{s_{(v)} - s_{(\ell)}} = 0,85.$$

La masse d'eau formée est  $m_0(1-x) = 150 \text{ g}$ .

3) Par un raisonnement semblable, l'eau liquide se vaporise partiellement.

Ici :  $s_{\text{final}} = 2,33 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

$$s_{\text{final}} = (1-x)s_{(\ell)} + xs_{(v)} \text{ d'où } x = \frac{s_{\text{final}} - s_{(\ell)}}{s_{(v)} - s_{(\ell)}} = 0,17$$

soit 170 g de vapeur d'eau formée.

4) Une détente de Joule-Thomson est isenthalpique. Il y a égalité entre les enthalpies initiale et finale soit  $h_{\text{final}} = 850 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Par le même type de raisonnement, le système final doit être diphasé :

$$h_{\text{final}} = (1-x)h_{(\ell)} + xh_{(v)} \text{ d'où :}$$

$$x' = \frac{h_{\text{final}} - h_{(\ell)}}{h_{(v)} - h_{(\ell)}} = \frac{h_{\text{final}} - h_{(\ell)}}{\ell_v} = 0,19.$$

L'entropie créée est la différence entre l'entropie finale et l'entropie initiale car la détente de Joule-Thomson est adiabatique et par conséquent, l'entropie d'échange est nulle.

$$s_{\text{initial}} = 2,33 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (eau liquide)}$$

et  $s_{\text{final}} = (1-x')s_{(\ell)} + x's_{(v)} = 2,44 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  (mélange diphasé de titre  $x'$  en vapeur) soit une entropie créée :

$$\mathcal{G}_{\text{créée}} = 0,11 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(positive d'après le second principe).

5) Si on considère la vapeur d'eau comme un gaz parfait, sa température n'évolue pas dans une détente de Joule-Thomson (loi de Joule). L'état final  $P = 1,01 \text{ bar}$ ,  $\theta = 200 \text{ °C}$  correspond à de la vapeur sèche. La détente de Joule-Thomson assèche la vapeur.

## CQFR

## ● PHASES D'UN CORPS PUR

- Toute phase homogène d'un corps pur est décrite par la donnée des *deux paramètres intensifs* indépendants  $P$  et  $T$ , dont dépendent les grandeurs massiques (ou molaires) correspondantes.
- Certaines grandeurs massiques, ou molaires, d'un même corps pur à une température  $T$  et sous une pression  $P$  présentent une discontinuité lors d'un changement de phase.

## ● CORPS PUR SOUS DEUX PHASES

- À pression fixée, il n'existe qu'une température pour laquelle l'équilibre d'un corps pur sous deux phases est réalisé. Cette température est indépendante des quantités de corps purs dans chacune des phases.
- La pression d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur à la température  $T$ , notée  $P_s(T)$ , est appelée *pression de vapeur saturante*. Cette pression est la pression maximale que peut atteindre la vapeur pour une température donnée ; elle n'est pas fonction des proportions respectives des deux phases.
- Tout corps pur est caractérisé par l'existence d'un point critique au-delà duquel la distinction entre phase liquide et phase gazeuse n'est plus possible. Le couple  $[T_c, P_s(T_c)]$  est unique et caractéristique du corps pur étudié. Tout état situé au-delà de ce point critique est appelé état *fluide*, ou *fluide hypercritique*, du corps pur considéré.
- Pour la plupart des corps purs, il existe un couple unique  $(P_{III}, T_{III})$  pour lequel les trois phases (solide, liquide, gaz) sont simultanément en équilibre. Le point correspondant est appelé *point triple* du corps pur considéré.

## ● ENTHALPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT

On appelle enthalpie de changement d'état à la température  $T$ , notée  $\ell_{\varphi_1, \varphi_2}$ , la variation d'enthalpie de l'unité de masse de corps pur lors de la transition de phase  $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$  sous pression d'équilibre  $P_s(T)$  :

$$\ell_{\varphi_1, \varphi_2}(T) = h_{\varphi_2}(T) - h_{\varphi_1}(T),$$

où  $h_{\varphi_i}$  est l'enthalpie massique du corps pur sous la phase  $\varphi_i$  à la température  $T$  et à la pression d'équilibre.  $\ell_{\varphi_1, \varphi_2}(T)$  s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

## ● ENTROPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT

L'entropie de changement d'état d'un corps pur à la température  $T$  est la variation de l'entropie massique du corps pur lors de ce changement d'état ( $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$ ) sous pression d'équilibre  $P_s(T)$  :

$$\Delta s_{\varphi_1, \varphi_2} = s_{\varphi_2} - s_{\varphi_1} = \frac{h_{\varphi_2} - h_{\varphi_1}}{T} = \frac{\ell_v}{T}.$$

Cette variation n'est fonction que de la température ; elle s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## ● SYSTÈME DIPHASÉ LIQUIDE-VAPEUR

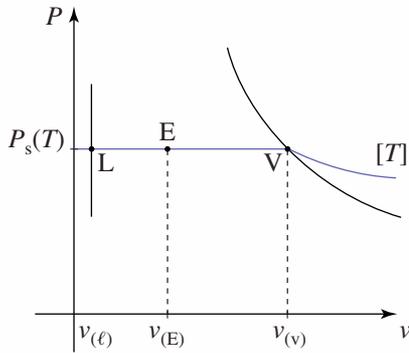
## • Titres massiques

On appelle titre massique en vapeur la quantité  $x_{(v)} = \frac{m_{(v)}}{m}$  et titre massique en liquide la quantité

$$x_{(\ell)} = \frac{m_{(\ell)}}{m}, \quad x_{(v)} + x_{(\ell)} = 1.$$

• Théorème des moments

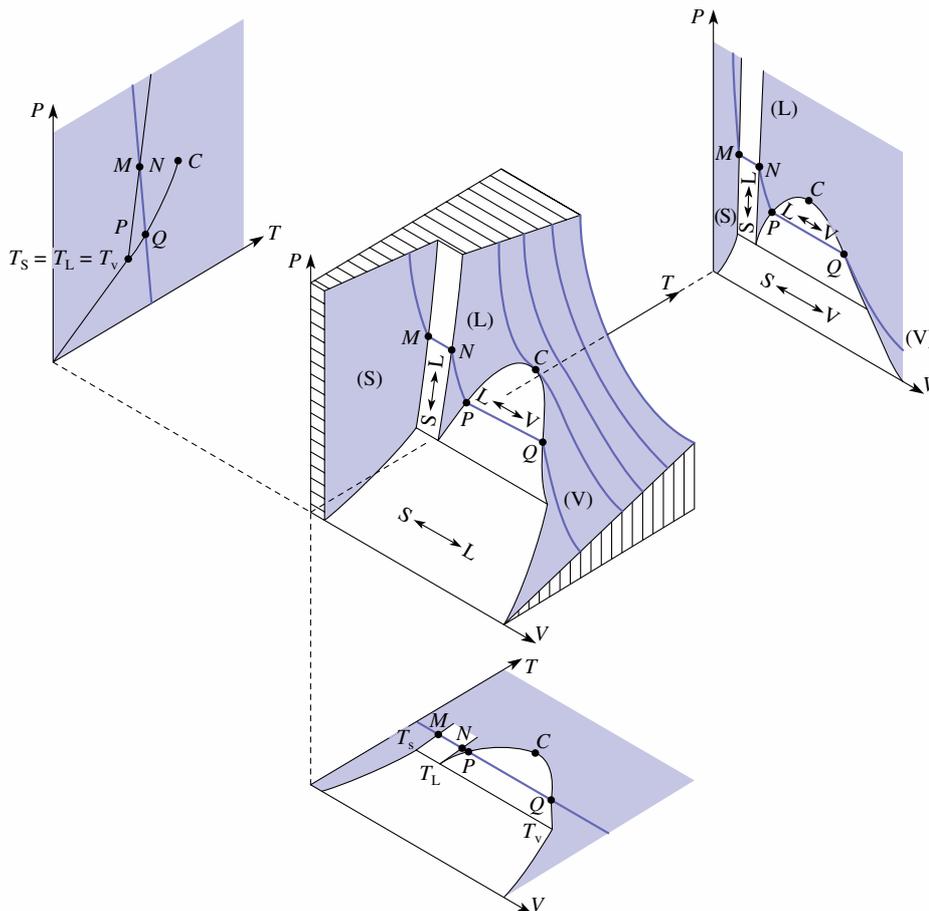
Sur un diagramme  $(P, v)$ ,  $x_{(v)} = \frac{v - v_{(\ell)}}{v_{(v)} - v_{(\ell)}} = \frac{EL}{VL}$ .



Palier de changement d'état.

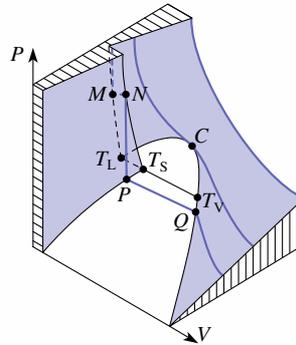
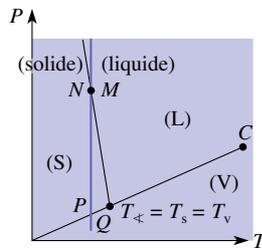
● DIAGRAMMES DE CHANGEMENT D'ÉTAT

• D'un corps pur



## CQFR

• De l'eau



## Contrôle rapide

### Avez-vous retenu l'essentiel ?

- ✓ Quels sont les six noms des changements d'états entre les trois états solide-liquide-vapeur ?
- ✓ Quelle est la propriété des paramètres intensifs lors de l'équilibre entre deux phases d'un corps pur ?
- ✓ Qu'est-ce que la pression de vapeur saturante ?
- ✓ Quelle est l'allure des courbes de changement d'état et quels sont les points particuliers de ces courbes dans un diagramme  $P, T$  ? Quelle exception présente l'eau ?
- ✓ Quelle est l'allure des isothermes et de la courbe de saturation dans un diagramme  $P, V$  pour l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur ?
- ✓ Qu'est-ce que la règle des moments ?
- ✓ Quelle est la définition de l'enthalpie de changement d'état ? Que représente-t-elle ?
- ✓ Quelle relation relie l'entropie de changement d'état à l'enthalpie de changement d'état ? Pour quelle raison a-t-on cette relation ?
- ✓ Quelles sont les expressions de l'entropie et de l'enthalpie d'un mélange diphasé liquide-vapeur ?

## Du tac au tac (Vrai ou faux)

**1. On aspire un peu d'eau tiède avec une seringue initialement vide, puis on tire sur le piston en empêchant l'air de rentrer. On observe des bulles de gaz qui se forment dans l'eau et elles remplissent ensuite le haut de la seringue parce que :**

- a. ce gaz est de l'air
- b. ce gaz est de la vapeur d'eau
- c. il y a ébullition de l'eau, donc la température de l'eau a augmenté jusqu'à 100 °C
- d. il y a ébullition de l'eau qui reste sensiblement à la même température et le gaz formé est de la vapeur d'eau à pression atmosphérique
- e. il y a ébullition de l'eau qui reste sensiblement à la même température et le gaz formé est de la vapeur d'eau à pression inférieure à la pression atmosphérique
- f. la vapeur d'eau est saturante
- g. la vapeur d'eau est sèche
- h. si on relâche le piston, il revient à sa position initiale
- i. si on relâche le piston, il reste en place.

**2. Pour faire passer une unité de masse d'eau de l'état liquide à l'état gaz :**

- a. l'ébullition est nécessaire
- b. à température constante de 20 °C, c'est impossible à réaliser
- c. il est nécessaire de se placer à 100 °C
- d. à 100 °C et sous pression atmosphérique, il faut fournir une quantité de chaleur égale à l'enthalpie massique de changement d'état

- e. à 100 °C et sous pression atmosphérique, la variation d'entropie est nulle
- f. à 100 °C et sous pression atmosphérique, la variation d'entropie est égale à  $\frac{\ell_v(100\text{ °C})}{373}$ .

**3. L'unité de masse d'eau est vaporisée de façon monobare sous 0,5 bar à 100 °C. En considérant la vapeur d'eau comme un gaz parfait et l'eau liquide comme une phase condensée parfaite :**

$\alpha$ . la variation d'enthalpie lors de cette transformation est :

- a. égale à  $\ell_v(100\text{ °C})$
- b. supérieure à  $\ell_v(100\text{ °C})$

$\beta$ . la variation d'entropie est :

- c. égale à  $\frac{\ell_v(100\text{ °C})}{373}$
- d. inférieure à  $\frac{\ell_v(100\text{ °C})}{373}$ .

**4. À 90 °C, le volume massique de la vapeur d'eau saturante est d'environ 2,5 m<sup>3</sup> . kg<sup>-1</sup>. Un récipient fermé de 1 m<sup>3</sup> contient 1 kg d'eau à 90 °C :**

- a. l'eau est entièrement sous forme liquide
- b. l'eau est entièrement sous forme vapeur
- c. la vapeur d'eau est saturante
- d. la vapeur d'eau est sèche
- e. la masse d'eau liquide est d'environ 0,4 kg
- f. la masse d'eau vapeur est d'environ 0,4 kg

▶ Solution, page 216.

# Exercices

## 1 Enthalpie de fusion de l'eau

Nous nous proposons de décrire une méthode simple de détermination de l'enthalpie de fusion de l'eau.

1) Dans un calorimètre de valeur en eau  $M = 20$  g, on dispose une quantité d'eau liquide de masse  $m_\ell = 200$  g à la température ambiante  $\theta_1 = 25$  °C. Puis on ajoute une quantité d'eau solide de masse  $m_2 = 10$  g à la température  $\theta_2 = -5$  °C. Lorsque l'équilibre thermique est réalisé, on repère la valeur de la température finale,  $\theta_F = 20,4$  °C.

a) On néglige les pertes du calorimètre, calculer la valeur de l'enthalpie de fusion de la glace. On donne la chaleur massique de l'eau liquide  $c_{(\ell)} = 4,18$  J · g<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> et celle de l'eau solide  $c_{(s)} = 2,1$  J · g<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>. On suppose ces quantités constantes sur les intervalles de températures de l'expérience.

b) En déduire les variations d'entropie de chaque masse d'eau au cours de la transformation. Commenter leurs signes.

2) On suppose maintenant que la puissance de pertes,  $\mathcal{P}_{\text{pertes}}$ , du calorimètre est constante.

a) Montrer que l'on peut, en réalisant deux manipulations, déterminer une nouvelle valeur de l'enthalpie de fusion de l'eau. On note  $\Delta t$  l'intervalle de temps nécessaire pour arriver à l'équilibre thermique.

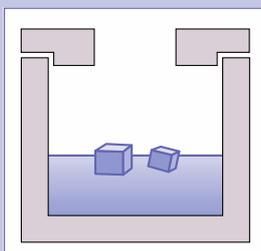
b) Les résultats des deux mesures sont rassemblés dans le tableau suivant, en déduire la nouvelle valeur de  $\ell_F$ .

	expérience 1	expérience 2
$\theta_1$ (°C)	25	25
$\theta_2$ (°C)	-5	0
$\theta_F$ (°C)	20,4	16,3
$m_1$ (g)	200	200
$m_2$ (g)	10	20
$\Delta t$ (min)	5	5

## 2 La glace a-t-elle entièrement fondu ?

Un calorimètre parfaitement calorifugé contient une masse  $m_0$  d'eau liquide à la température  $T_0$ , à pression atmosphérique  $P_0$ .

De la glace, à température  $T_1$ , est introduite dans le calorimètre. Évaluer la température finale  $T$  de l'eau contenue dans le calorimètre en fonction de la masse  $m$  de glace apportée, et préciser la composition de l'état final.



Données : on note  $C_\ell$  et  $C_s$  les capacités calorifiques massiques de l'eau et de la glace,  $\ell_F$  l'enthalpie massique de fusion à  $T_F$ , sous la pression  $P_0$ .

$$c_s = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad c_\ell = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\ell_F = 336 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad T_0 = 50 \text{ °C} \quad T_1 = -5 \text{ °C}$$

## 3 Relation de Clapeyron

Les tableaux ci-après donnent l'évolution de l'enthalpie molaire de changement d'état,  $L_v$  et la différence des volumes molaires pour différents corps purs et pour différents couples ( $T, P$ ).

corps	$T$ (K)	$P$ (bar)	$L_v$ (J · mol <sup>-1</sup> )
N <sub>2</sub> $T_c = 126,2$ K $P_c = 33,5$ bar	77,4	1	5 580
	94	5	4 980
	104	10	4 430
	124	30	1 840
Ar $T_c = 151$ K $P_c = 48$ bar	87,3	1	6 520
	106	5	5 860
	117	10	5 290
	139	30	3 420
CO $T_c = 133$ K $P_c = 34,5$ bar	81,6	1	6 050
	99	5	5 130
	109	10	4 500
	130	30	1 990

corps	$V_g - V_\ell$ (dm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$\frac{L_v}{T_c}$	$\frac{P(V_g - V_\ell)}{T}$
N <sub>2</sub> $T_c = 126,2$ K $P_c = 33,5$ bar	6,06		
	1,33		
	0,655		
	0,102		
Ar $T_c = 151$ K $P_c = 48$ bar	6,97		
	1,55		
	0,769		
	0,192		
CO $T_c = 133$ K $P_c = 34,5$ bar	6,32		
	1,30		
	0,650		
	0,109		

1) Pour chaque corps pur compléter le tableau ci-dessus.

2) Tracer pour chaque corps pur et sur le même graphe  $\frac{L_v}{T_c}$  en fonction de  $P \frac{(V_g - V_\ell)}{T}$ . Conclusion.

# Exercices

Donner la valeur du coefficient directeur moyen commun à ces trois courbes. On prendra l'échelle suivante :

- 1 cm pour  $1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  en abscisse ;
- 2 cm pour  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  en ordonnée.

3) Tracer sur un même graphe, différent du précédent, les courbes  $\ln \frac{P}{P_c} = f\left(\frac{T_c}{T}\right)$ . Conclusion.

On prendra comme échelle 1 cm pour 0,1 unité de  $\frac{T_c}{T}$  en abscisse et 2 cm pour 1 unité de  $\ln \frac{P}{P_c}$  en ordonnée.

Donner la loi analytique de variation de  $\ln \frac{P}{P_c}$  en fonction de  $\frac{T_c}{T}$ .

4) En différenciant la loi précédente et en utilisant les résultats du 2), montrer que l'on peut écrire une loi de la forme :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T(V_g - V_l)}$$

## 4 Surfusion du phosphore

Nous nous proposons d'étudier un phénomène de « retard à la solidification » : certains corps purs sont susceptibles d'exister à l'état liquide, sous une pression donnée, à une température inférieure à leur température de fusion. Ce phénomène porte le nom de surfusion. Il nécessite des conditions expérimentales particulières et peut cesser lors de l'introduction d'un cristal de solide, d'une impureté ou en cas d'agitation du récipient contenant le liquide surfondu.

Soit un récipient calorifugé contenant une masse  $m = 10 \text{ g}$  de phosphore liquide surfondu à la température  $t = 34 \text{ °C}$  sous la pression atmosphérique.

1) On fait cesser la surfusion et on observe un nouvel état d'équilibre diphasé du phosphore. Déterminer la quantité de masse respective de chacune des phases.

On donne pour le phosphore :

$$T_F = 317 \text{ K}, \quad \ell_F(T_F) = 20,9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

sous la pression atmosphérique et  $c_{P(\text{liq})} = 0,795 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (valeur supposée indépendante de la température dans l'intervalle considéré).

2) Calculer la variation d'entropie correspondante.

3) Quel serait l'état final du système si on faisait cesser la surfusion d'une même masse de phosphore initialement à la température  $t' = 17,5 \text{ °C}$  ?

On donne  $C_{P(\text{sol})} = 0,840 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## 5 Changement d'état et équation de Van der Waals

Nous nous intéressons à un gaz réel dont le comportement est régi par l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

pour une mole ( $a$  et  $b$  sont des constantes caractéristiques du gaz).

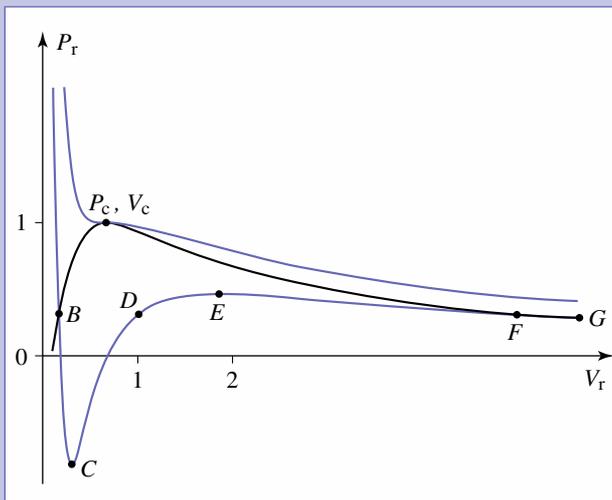
1) En exprimant que l'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale dans le diagramme  $(P, V)$ , donner des relations qui lient  $a$  à  $P_c$  et  $V_c$ , et  $b$  à  $V_c$ .

2) Montrer alors que l'équation de Van der Waals peut se mettre sous la forme  $f(P_r, V_r, T_r) = 0$ , où  $P_r, V_r$  et  $T_r$  sont les coordonnées réduites du gaz :

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad V_r = \frac{V}{V_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Quel est l'intérêt d'une telle équation ?

3) Le diagramme du schéma ci-dessous montre le tracé, dans le système des coordonnées réduites  $(P_r, V_r)$  des isothermes  $T_r = 1$  et  $T_r = 0,75$ , ainsi que la courbe de saturation (en noir).



Superposer sur le diagramme les isothermes observées en réalité.

Nous nous proposons de commenter les différences entre les courbes.

a) Indiquer ce que représentent les portions de courbe  $AB$  et  $FG$ .

b) Montrer que la partie  $CDE$  ne correspond à aucune réalité physique.

c) Interpréter l'existence des portions  $BC$  et  $EF$  (on pourra auparavant traiter l'exercice 4).

d) Exprimer l'intégrale  $\int_{BCDF} (V_r dP_r)$  le long du chemin  $BCDF$  et montrer qu'elle correspond à la différence de deux aires que l'on identifiera.

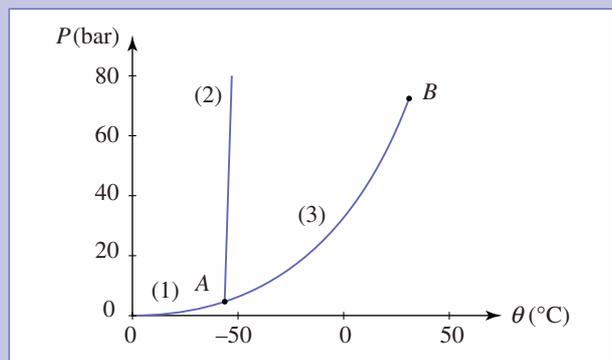
Montrer d'autre part que la fonction  $H - TS$  prend la même valeur au point  $B$  et au point  $F$ ; en déduire que :

$$\int_{BCDF} (V_r dP_r) = 0.$$

Confronter les deux résultats et conclure.

## 6 Diagramme pression-température du dioxyde de carbone

Le diagramme ci-dessous donne l'évolution de la pression en fonction de la température pour les différents équilibres diphasés du dioxyde de carbone.



1) Donner la signification de chaque courbe, des points  $A$  et  $B$  et préciser à quelle phase correspond chaque portion du quart de plan  $(P, T)$ . Comment varient la pression et la température en dehors des courbes ?

2) Quel(s) équilibre(s) est (sont) susceptible(s) d'intervenir sous la pression atmosphérique ?

3) Le dioxyde de carbone est utilisé dans certaines synthèses organiques (action des organomagnésiens ou synthèse de l'aspirine, par exemple) sous forme solide, appelée carboglace.

a) Proposer une méthode d'obtention de cette carboglace à partir d'une bouteille de  $\text{CO}_2$  du laboratoire.

Décrire et modéliser la transformation subie par le dioxyde de carbone.

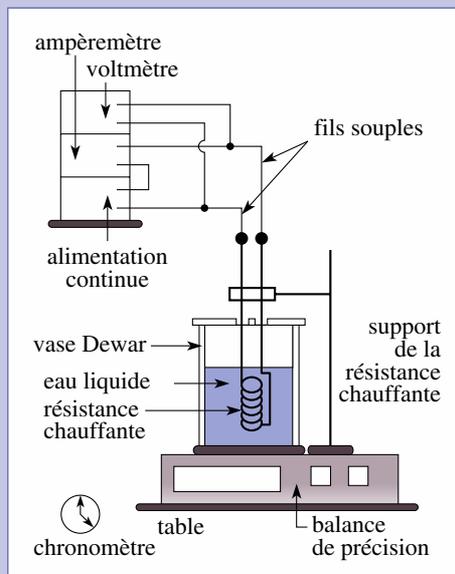
b) L'action des organomagnésiens sur la carboglace est fortement exothermique.

Qu'advient-t-il de la carboglace au cours de la manipulation ?

On s'aidera du diagramme joint sur lequel on pourra faire figurer l'allure des transformations subies.

## 7 Mesure de l'enthalpie de vaporisation de l'eau

Un récipient calorifugé (de type bouteille isolante) contenant une masse d'eau distillée est placé sur une balance monoplateau électronique.



Un thermoplongeur (résistance chauffante), supporté par une potence, plonge dans l'eau. Il est alimenté par une alimentation continue stabilisée ; un voltmètre et un ampèremètre permettent la mesure de la tension  $U$  aux bornes du thermoplongeur et de l'intensité  $I$  qui le traverse.

On dispose par ailleurs d'un chronomètre.

On alimente le thermoplongeur et on attend l'ébullition de l'eau. On règle alors  $U$  pour avoir une ébullition régulière et lente.

Lorsqu'on déclenche le chronomètre, la balance indique  $m' = 220,12$  g.

On arrête le chronomètre lorsque la balance indique  $m'' = m' - 3,00$  g, et on lit le temps  $t$  écoulé.

1) Avec  $U_1 = 6,00$  V et  $I_1 = 2,083$  A, le temps  $t$  vaut  $t_1 = 10$  min 00 s.

Calculer la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau,  $L_{m,v}$ . On rappelle que  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$  g . mol<sup>-1</sup>.

2) La valeur tabulée étant voisine de 40 kJ . mol<sup>-1</sup>, on décide de prendre en compte les fuites thermiques.

Pour cela on réalise une seconde expérience, avec  $U_2 = 9,00$  V et  $I_2 = 2,00$  A ;  $t_2 = 6$  min 44 s et toujours pour la même différence de masse  $m' - m'' = 3,00$  g .

Calculer la chaleur latente en supposant que la puissance de fuite  $\mathcal{P}$ , est constante.

# Exercices



## Exploitation de données thermodynamiques

Les tableaux A et B ci-dessous contiennent respectivement des données thermodynamiques relatives à la vapeur d'eau sèche et à la vapeur saturante.

Notations : l'indice  $v$  est relatif à la vapeur et l'indice  $\ell$  est relatif au liquide.

$h$  : enthalpie massique ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ;

$s$  : entropie massique ( $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ;

$u$  : énergie interne massique ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ;

$v$  : volume massique ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) ;

$\theta$  : température ( $^{\circ}\text{C}$ ) ;

$P_s$  : pression de vapeur saturante (bar).

$\theta$	$v_v$	$h_v$	$u_v$	$s_v$
100	1,696		2 506	7,361
150	1,936		2 583	7,613
200	2,172		2 660	

**Tableau A.** Vapeur sèche sous une pression  $P_0 = 1$  bar.

$\theta$	$P_s$	$v_v$	$h_v$	$u_v$
100	1,013	1,673	2 676	2 507
150	4,760	0,393	2 746	2 560
200	15,54	0,127	2 793	2 595

$s_v$	$h_\ell$	$u_\ell$	$s_\ell$	$v_\ell$
7,355	419	419	1,307	$1,04 \cdot 10^{-3}$
6,838	632	632	1,842	$1,09 \cdot 10^{-3}$
	852	851	2,331	$1,16 \cdot 10^{-3}$

**Tableau B.** Eau : vapeur saturante et liquide saturant.

Données :  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  ;

constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

masse molaire moléculaire de l'eau :  $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$0 \text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 273,15 \text{ K}$ .

### A. Exploitation du tableau

#### 1) Étude de la vapeur sèche

a) Exprimer littéralement en fonction de la température thermodynamique  $T$ , de la pression  $P$  et des données, le volume massique  $v_{v,G.P.}$  dans l'hypothèse où la vapeur d'eau suit la loi des gaz parfaits (G.P.).

b) Remplir un tableau donnant  $v_{v,G.P.}$  pour  $P_0 = 1$  bar et  $\theta = 100, 150$  et  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Déterminer l'écart relatif maximal entre  $v_v$  et  $v_{v,G.P.}$ . Conclure.

c) Déterminer, à partir des valeurs tabulées, la valeur moyenne entre  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  de la capacité thermique massique à volume constant  $c_v$  de la vapeur sèche.

d) En déduire la valeur de la capacité thermique massique à pression constante  $c_p$  en considérant la vapeur sèche comme un gaz parfait.

e) En utilisant uniquement les données du tableau A et en justifiant les calculs, remplir la colonne  $h_v$ .

Vérifier la valeur de  $c_p$  trouvée en 1) d) ; conclure sur la validité des hypothèses.

f) Calculer la valeur  $s_{v(200)}$  du tableau A dans l'hypothèse du gaz parfait.

#### 2) Étude de la saturation

a) On dispose de la loi expérimentale de Dupré liant le logarithme en base 10 de  $P_s$  et  $T$  (avec  $P_s$  en bar et  $T$  en kelvin) :

$$\log(P_s) = A - 1,372 \cdot \log T - \frac{2\,317}{T}$$

• À partir des valeurs tabulées, déterminer la valeur moyenne de  $A$ .

• Tracer la courbe représentant l'évolution de  $P_s$  en fonction de la température.

• Exprimer le coefficient directeur de la tangente à la courbe précédente en fonction de  $T$ . Calculer sa valeur pour  $\theta = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

b) Compléter le tableau B en calculant  $s_{v(200)}$ .

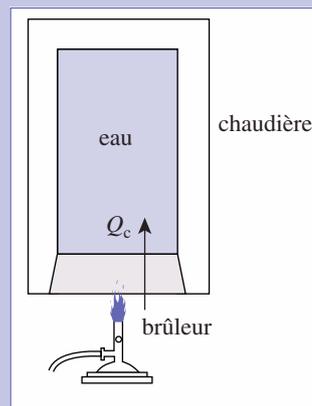
#### B. Étude d'une transformation

On considère une chaudière contenant initialement  $0,2 \text{ m}^3$  d'eau liquide en équilibre avec  $9,8 \text{ m}^3$  de vapeur à la pression  $P_0 = 1,013$  bar.

Le volume de cette chaudière est constant et les parois sont parfaitement calorifugées sauf à la base où un brûleur permet un transfert thermique  $Q_c$ .

On néglige la capacité thermique de la chaudière ; la flamme du brûleur sera considérée comme un thermostat à la température  $\theta_b = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  transférant une puissance thermique constante  $P_b = 100 \text{ kW}$  pendant la durée  $t_0$  nécessaire pour que, à l'équilibre, la pression soit  $P_f = 15,54$  bar. On appelle  $x$  la fraction massique de vapeur dans la chaudière.

1) Calculer la masse  $m_{v_i}$  de vapeur et la masse  $m_{\ell_i}$  d'eau liquide dans l'état initial. En déduire la fraction massique  $x_i$  initiale.



- 2) Calculer la masse  $m_{vf}$  de vapeur et la masse  $m_{\ell f}$  d'eau liquide dans l'état final. En déduire la fraction massique  $x_f$  finale.
- 3) Déterminer  $Q_c$  et la durée  $t_0$  du chauffage.
- 4) Déterminer la variation d'entropie du système (eau liquide-vapeur d'eau) entre l'état initial et l'état final, l'entropie d'échange entre l'eau et le brûleur ; en déduire l'entropie créée.

## 9 Évolution cyclique d'une mole de fréon

Le tableau ci-dessous donne les grandeurs thermodynamiques du fréon 12 dans les conditions de l'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur.

$\theta$ (°C)	$P$ (bar)	$V_m$ (dm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )		$H_m$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )		$S_m$ (kJ · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	
		liq	vap	liq	vap	liq	vap
0	3,08	0,0867	6,851	50,618	69,342	0,5062	0,5747
-30	1,00	0,0813	19,50	47,364	67,596	0,4937	0,5769

### 1) Calculs relatifs aux données

- a) Calculer l'enthalpie et l'entropie de vaporisation molaires  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  dans les conditions d'équilibre aux deux températures.
- b) Vérifier, en justifiant, la relation liant  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  pour chacune des deux températures.
- c) Calculer les énergies internes molaires  $U_{m(\ell)}$  et  $U_{m(v)}$  du liquide et de la vapeur dans les deux états d'équilibre.

### 2) Transformation isentropique

On considère une mole de fréon dans l'état initial  $E_1$  :  $P_1 = 3,08$  bar,  $T_1 = 0$  °C et  $V_1 = 0,500$  dm<sup>3</sup>.

On réalise une transformation adiabatique et réversible de l'état  $E_1$  à l'état  $E_2$  défini par  $P_2 = 1,00$  bar.

- a) Calculer les quantités de matière de liquide et de vapeur de l'état 1,  $n_{\ell,1}$  et  $n_{v,1}$ .
- b) En supposant la coexistence des deux phases dans l'état 2, déterminer les quantités de matière  $n_{\ell,2}$  et  $n_{v,2}$ . En déduire le volume  $V_2$ .

### 3) Transformation isochore

Le cylindre contenant le fréon est bloqué au volume  $V_2$ . À partir de l'état 2, celui-ci est plongé dans un thermostat constitué par de l'eau à 0 °C. Le nouvel état d'équilibre du fréon est noté  $E_3$ .

- a) En supposant qu'il y a toujours coexistence des deux phases en  $E_3$ , déterminer  $n_{\ell,3}$  et  $n_{v,3}$ .

- b) Calculer le transfert thermique  $Q_{23}$  reçu par le fréon.
- c) Calculer la masse  $m_{23}$  de glace formée dans le thermostat. On donne la chaleur latente de fusion de la glace ou enthalpie de fusion :  $\ell_F = 333,4$  kJ · kg<sup>-1</sup>.

### 4) Transformation isotherme (et isobare)

À partir de l'état  $E_3$ , le fréon est ramené lentement à l'état initial en restant en contact thermique avec le thermostat.

- a) Calculer le transfert thermique  $Q_{31}$  reçu par le fréon.
- b) Calculer la masse de glace  $m_{31}$ , qui a disparu dans le thermostat.

### 5) Cycle complet

a) Représenter le cycle du fréon dans le plan ( $P$ ,  $V_m$ ). On fera figurer les courbes de rosée et d'ébullition (on pourra prendre pour échelle 1 cm/dm<sup>3</sup> et 5 cm/bar).

- b) Calculer le travail reçu par le fréon au cours d'un cycle ; commenter son signe.
- c) La transformation isochore est-elle réversible ou irréversible ? Même question pour la transformation  $E_3 \rightarrow E_1$ . Calculer la création d'entropie au cours du cycle.

## 10 Étude de l'ouverture de la soupape d'une cocotte minute

L'eau et la vapeur dans une cocotte minute sont sous une pression supérieure à 1 bar et leur température est supérieure à 100 °C.

Prenons une cocotte contenant 3 L ( $m = 3$  kg) d'eau à 110 °C.

On se propose d'étudier ce qui se passe quand on soulève la soupape après la cuisson : deux problèmes sont à étudier.

- *Celui de l'eau dans la cocotte* : pour modéliser cette situation, nous assimilons l'évolution de l'eau à une détente isentropique de 3 kg d'eau initialement liquide à température initiale de 110 °C sous pression d'équilibre liquide vapeur jusqu'à la pression atmosphérique ( $P = 1$  bar) et la température de 100 °C ; ceci revient à négliger :

– d'une part la capacité calorifique de la casserole devant celle de l'eau qu'elle contient ;

– d'autre part les échanges thermiques avec l'extérieur.

- *Celui de la vapeur qui sort à l'air libre* (on se limitera à la vapeur sortant initialement) : pour modéliser la détente de la vapeur, on suppose que l'eau initialement sous forme de vapeur subit une détente isentropique de la température de 110 °C et la pression d'équilibre liquide-vapeur jusqu'à la pression atmosphérique.

# Exercices

## Données

- Pression de vapeur saturante de l'eau  $P_s(\theta) = \left(\frac{\theta}{100}\right)^4$  où  $P_s$  est en bars et  $\theta$  est la température en degré Celsius.
- Chaleur latente massique de changement d'état :  $\ell_v = 2\,540 - 2,9\theta \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .
- Volume massique de l'eau liquide négligeable.
- Capacité calorifique massique de l'eau liquide  $c_\ell = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .
- La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait de masse molaire  $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de coefficient  $\gamma = 1,4$ .

1) Déterminer les équations de la courbe de saturation liquide-vapeur dans un diagramme  $(P, v)$ . Déterminer les points particuliers correspondant à  $\theta = 100^\circ\text{C}$  et  $\theta = 110^\circ\text{C}$ .

2) Quelle relation relie  $P$  à  $v$  sur une portion d'isentrope où le système est diphasé.

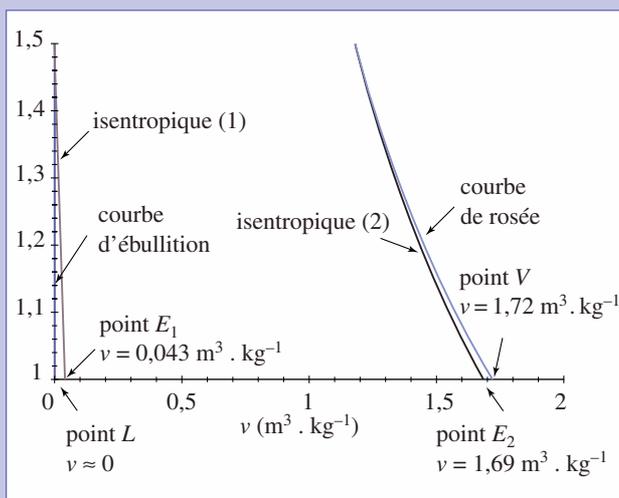
3) Comparer la pente de l'isentrope correspondant à l'eau sous forme de vapeur et la pente de la courbe de rosée à  $\theta = 110^\circ\text{C}$ . La vapeur sortant à la température de  $110^\circ\text{C}$  se condense-t-elle partiellement lors de sa détente ?

4) L'isentrope (1) du document ci-contre est celle passant par le point correspondant à l'état initial monophasé eau liquide à  $110^\circ\text{C}$ . L'isentrope (2) est celle

passant par le point correspondant à un état monophasé eau vapeur à  $110^\circ\text{C}$ . Dédurre du tracé du document ci-dessous :

a) la masse d'eau qui a été vaporisée pendant la détente de l'eau dans la cocotte ;

b) la fraction de vapeur d'eau se condensant lors de la détente de la vapeur à l'ouverture de la soupape.



Tracé des isentropiques et de la courbe de rosée.

# Corrigés

Solution du tac au tac, page 210.

- Vrai : b, e, f, h      Faux : a, c, d, g, i
- Vrai : d, f              Faux : a, b, c, e
- Vrai : a                  Faux : b, c, d
- Vrai : c, e                Faux : a, b, d, f

1) a) Nous pouvons considérer les transformations des deux masses d'eau et du calorimètre comme isobares, la pression extérieure restant constante et égale à la pression atmosphérique.

D'autre part, le calorimètre se comporte, du point de vue des échanges thermiques, comme une masse d'eau  $M = 20 \text{ g}$  et nous pouvons traiter l'ensemble {eau liquide  $m_\ell$ ; calorimètre  $M$ } comme une même quantité d'eau puisque les températures finale et initiale de ces deux sous-systèmes sont identiques.

Si nous négligeons les pertes, le bilan enthalpique sur l'ensemble du système s'écrit :

$$m_2 c_{(s)}(0 - \theta_2) + m_2 \ell_F(273) + m_2 c_{(\ell)}(\theta_F - 0) + (m_\ell + M) c_{(\ell)}(\theta_F - \theta_1) = 0.$$

La seule inconnue étant  $\ell_F(273)$ , nous en déduisons :

$$\ell_F(273) = \frac{m_\ell + M}{m_2} c_{(\ell)}(\theta_1 - \theta_F) + c_{(s)}\theta_2 - c_{(\ell)}\theta_F.$$

A.N. :  $\ell_F(273) = 327 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

b) L'ensemble {eau, liquide  $m_\ell$ , calorimètre  $M$ } subit un refroidissement isobare de  $T_1$  à  $T_F$  la variation d'entropie correspondante est :

$$\Delta S_1 = (m_\ell + M) c_{(\ell)} \ln \frac{T_F}{T_1} = -14,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Cette quantité est négative puisque le système correspondant se refroidit : il y a augmentation de l'ordre du système.

La masse  $m_2$  subit un échauffement de  $\theta_2$  à 0 lorsqu'elle est solide, puis le changement d'état et enfin un échauffement de 0 à  $\theta_F$  lorsqu'elle est liquide.

La variation d'entropie totale est donc :

$$\Delta S_2 = m_2 \left[ c_{(s)} \ln \left( \frac{273}{T_2} \right) + \frac{\ell_F(273)}{273} + c_{(\ell)} \ln \left( \frac{T_F}{273} \right) \right].$$

A.N. :  $\Delta S_2 = 0,4 + 12 + 3,8 = 16,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Les trois termes sont positifs puisqu'ils correspondent à une augmentation de désordre, le plus important est celui relatif au changement d'état.

**Remarque :** La somme des deux termes  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$  correspond à l'entropie créée, puisque le système est supposé isolé du milieu extérieur. On obtient  $\mathcal{S}_{crée} > 0$ , conformément au deuxième principe.

**2) a)** Il suffit de réaliser deux expériences similaires à la précédente, mais en mesurant l'intervalle de temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre. En effet, la puissance de pertes étant constante, le bilan enthalpique s'écrit :

$\mathcal{P}_{perdes} \Delta t = m_2 c_{(s)}(0 - \theta_2) + m_2 \ell_F(273) + m_2 c_{(l)}(\theta_F - 0) + (m_\ell + M) c_{(l)}(\theta_F - \theta_1)$ , pour chacune des expériences ; il suffira alors d'éliminer l'inconnue  $\mathcal{P}$  entre les deux équations et nous retrouvons une équation donnant  $\ell_F$  (il n'est donc pas nécessaire d'évaluer les pertes).

**b)** Il suffit de faire la différence entre les deux bilans enthalpiques des deux expériences puisque l'intervalle de temps est le même :

$$m_2 c_{(s)}(0 - \theta_2) + m_2 \ell_F(273) + m_2 c_{(l)}(\theta_F - 0) + (m_\ell + M) c_{(l)}(\theta_F - \theta_1) = \mathcal{P}_{perdes} \Delta T \quad (\text{exp. 1})$$

$$m'_2 \ell_F(273) + m'_2 c_{(l)}(\theta'_F - 0) + (m_\ell + M) c_{(l)}(\theta'_F - \theta_1) = \mathcal{P}_{perdes} \Delta T \quad (\text{exp. 2})$$

Le calcul donne  $\ell_F = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ . L'écart n'est que de 2 % par rapport à la question **1) a)** les pertes pouvaient donc bien être négligées.

2

Nous savons qu'à pression donnée, la coexistence des deux phases, eau liquide et glace, ne peut avoir lieu qu'à  $T_F$  (fonction de  $P_0$ ).

Trois cas peuvent donc se présenter.

### Cas 1

La masse  $m$  est assez faible et l'eau se trouve entièrement liquide, à température supérieure à  $T_F$ , à l'état final.

Pour cette transformation isobare (atmosphère) et adiabatique (calorimètre calorifugé), nous écrivons :

$$0 = \Delta H = [m_0 C_\ell(T - T_0)] + [m C_s(T_F - T_1) + m \ell_F + m C_\ell(T - T_F)], \text{ soit :}$$

$$(m_0 C_\ell + m C_\ell)T - m_0 C_\ell T_0 + m C_s(T_F - T_1) + m \ell_F - m C_\ell T_F = 0$$

$$T = \frac{m_0 C_\ell T_0 + m C_\ell T_F - m \ell_F - m C_s(T_F - T_1)}{(m + m_0) C_\ell}$$

$$T = T_F + \frac{m_0 C_\ell(T_0 - T_F) - m[C_s(T_F - T_1) + \ell_F]}{(m + m_0) C_\ell}$$

Ce résultat est acceptable tant que  $T > T_F$ , donc pour :

$$m < m_1 = m_0 \frac{C_\ell(T_0 - T_F)}{C_s(T_F - T_1) + \ell_F} = 0,61 m_0.$$

### Cas 2

La masse est assez importante et l'eau se trouve entièrement solide, à température inférieure à  $T_F$ , à l'état final.

Nous écrivons donc :

$$0 = \Delta H = [m_0 C_\ell(T_F - T_0)] - m_0 \ell_F + m_0 C_s(T - T_F) + [m C_s(T - T_1)], \text{ soit :}$$

$$T = T_F + \frac{m_0 [C_\ell(T_0 - T_F) + \ell_F] - m C_s(T_F - T_1)}{(m + m_0) C_s}$$

Ce résultat est acceptable tant que  $T < T_F$ , donc pour :

$$m > m_2 = m_0 \frac{C_\ell(T_0 - T_F) + \ell_F}{C_s(T_F - T_1)} = 52 m_0.$$

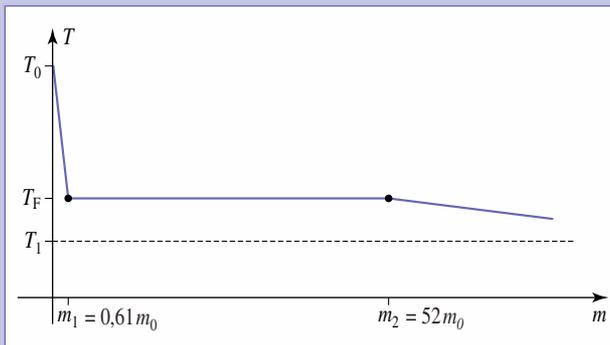
### Cas 3

Pour une masse  $m$  comprise entre  $m_1$  et  $m_2$ , l'état final est à température  $T_F$ , et nous notons  $x$  la fraction (massique ou molaire) de glace de cet état diphasé. Le bilan énergétique s'écrit alors :

$$0 = \Delta H = m_0 C_\ell(T_F - T_0) + m C_s(T_F - T_1) + [m - (m + m_0)x] \ell_F, \text{ soit :}$$

$$x = \frac{m \ell_F + m C_s(T_F - T_1) + m_0 C_\ell(T_F - T_0)}{(m + m_0) \ell_F}$$

( $x = 0$  si  $m = m_1$  et  $x = 1$  si  $m = m_2$ ).



3 1)

corps	$V_g - V_\ell$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\frac{L_v}{T_c}$	$\frac{P(V_g - V_\ell)}{T}$
N <sub>2</sub> $T_c = 126,2 \text{ K}$ $P_c = 33,5 \text{ bar}$	6,06	44,2	7,93
	1,33	39,4	7,16
	0,655	35,1	6,38
Ar $T_c = 151 \text{ K}$ $P_c = 48 \text{ bar}$	0,102	14,6	2,5
	6,97	43,2	8,1
	1,55	38,8	7,41
CO $T_c = 133 \text{ K}$ $P_c = 34,5 \text{ bar}$	0,769	35,0	6,66
	0,192	22,6	4,20
	6,32	45,5	7,85
	1,30	38,6	6,65
	0,650	33,8	6,04
	0,109	15,0	2,55

$\frac{P_v}{T_c}$  et  $\frac{P(V_g - V_\ell)}{T}$  sont donnés en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**2)** Les courbes demandées sont des droites passant par l'origine et de coefficient directeur moyen commun égal à 5,6 (en prenant tous les points des trois corps purs concernés). La loi ainsi obtenue n'est quasiment pas fonction du corps pur considéré ce qui est assez remarquable, mais elle n'est valable que pour des liquides faiblement associés (pas de liaisons hydrogène ou moments dipolaires faibles), et pour des valeurs de  $T > 0,6 T_c$ .

**3)** Les courbes correspondantes sont à nouveau des droites de pente  $-5,6$  et d'ordonnée à l'origine (extrapolée) égale à 5,6. Cette fois-ci encore la loi n'est pas fonction du corps pur considéré et la remarque de la question précédente est encore valable ici.

# Corrigés

La loi demandée est donc  $\ln \frac{P}{P_c} = 5,6 \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)$ .

4) En différenciant l'expression ci-dessus :

$$\frac{dP}{P} = 5,6 T_c \frac{dT}{T^2}$$

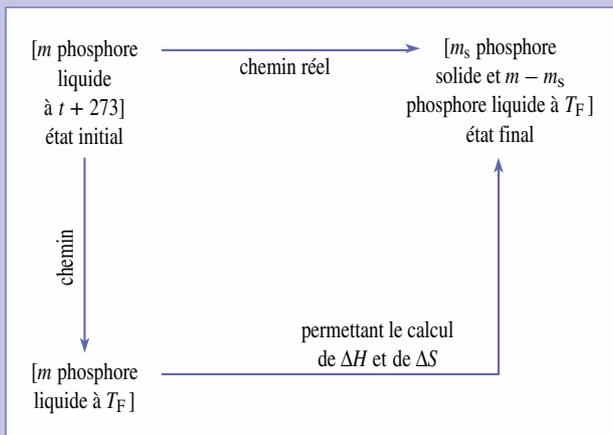
et en remarquant que  $5,6 T_c = \frac{L_v T}{P(V_g - V_\ell)}$ , on obtient bien la relation

cherchée.

Cette relation, appelée relation de Clapeyron, est en fait valable pour tous les changements d'états du corps pur ainsi que nous le démontrerons en deuxième année. Elle est intéressante puisqu'elle donne la pente en un point quelconque de la courbe d'équilibre du corps pur diphasé.

4

1) Le phénomène observé se déroulant de manière monobare et le système [masse  $m$  de phosphore] étant thermiquement isolé, nous pouvons écrire  $H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} = 0$ . Nous pouvons choisir un chemin particulier pour calculer cette quantité puisque  $H$  est fonction d'état. L'état final étant diphasé sous  $P = 1$  bar la température finale est  $T_F$ . Soit  $m_s$  la masse de phosphore solide dans l'état final.



$$\Delta H = 0 = m c_{p(\text{liq})}(T_F - t - 273) - m_s \ell_F(T_F),$$

soit : 
$$m_s = \frac{m c_{p(\text{liq})}(T_F - t - 273)}{\ell_F(T_F)}.$$

A.N. :  $m_s = 3,8 \text{ g}.$

2) La variation d'entropie est :

$$\Delta S = m c_{p(\text{liq})} \ln \left| \frac{T_F}{t + 273} \right| - \frac{m_s \ell_F(T_F)}{T_F}.$$

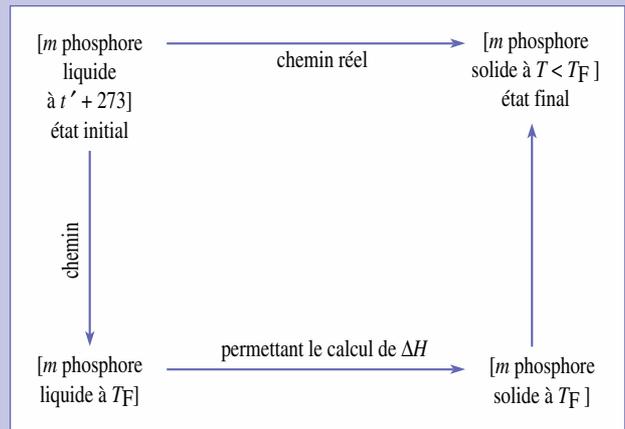
A.N. :  $\Delta S = +0,255 - 0,251 = +0,004 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$

Le premier terme est positif puisqu'il correspond à l'augmentation de température d'une phase liquide et le deuxième terme est négatif puisque le passage du liquide au solide correspond à une augmentation d'ordre. La somme des deux est bien positive, le système étant thermiquement isolé.

3) Si la température est de  $17,5^\circ\text{C}$ , on peut penser que l'état final sera « tout solide » à une température inférieure à  $T_F$ .

En utilisant la même méthode qu'en 1) :

$$\Delta H = m [c_{p(\text{liq})}(T_F - t - 273) - \ell_F(T_F) + c_{p(\text{sol})}(T - T_F)] = 0.$$



Soit  $T = 316,8 \text{ K}$ . Le système est bien sous une seule phase solide (très proche de sa température d'équilibre solide-liquide).

Remarques

- Le retard à la solidification rencontré ici n'est pas le seul à être observé expérimentalement : le retard à la vaporisation ainsi que le retard à la liquéfaction – ou sursaturation – sont aussi connus et utilisés.
- Ainsi, le procédé des chambres à bulles repose sur l'utilisation d'un liquide à une température supérieure à sa température d'ébullition. Lorsqu'une particule chargée traverse ce liquide, le retard au changement d'état cesse le long de sa trajectoire – mais pas dans le reste de la chambre –, celle-ci peut ainsi être visualisée à l'aide de clichés qui permettent sa reconstitution.

5

1) Il suffit d'écrire les dérivées premières et secondes de  $P(V)$  et de les annuler pour obtenir les relations cherchées. Cela suppose bien sûr que le fluide suit l'équation de Van der Waals au point critique :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (2)$$

Avec  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ .

Soit, pour (1) :  $-\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$  et pour (2) :  $\frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$ .

Ainsi (1) :  $\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_c^3}$  et (2) :  $\frac{RT_c}{(V_c - b)^3} = \frac{6a}{V_c^4}$ .

En divisant (1) par (2), on obtient  $V_c = 3b$ ,  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$  et enfin en utilisant

l'équation d'état,  $P_c = \frac{a}{27b^2}$ . Nous en déduisons :

$$a = 3P_c V_c^2 \quad \text{et} \quad b = \frac{V_c}{3}.$$

2) En remplaçant  $a$  et  $b$  par les valeurs précédentes, nous obtenons :

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r.$$

Cette équation n'est pas fonction des caractéristiques du fluide à condition que celui-ci suive l'équation de Van der Waals ; tout fluide de Van der Waals peut donc être étudié à l'aide de l'équation réduite, indépendamment de sa nature.

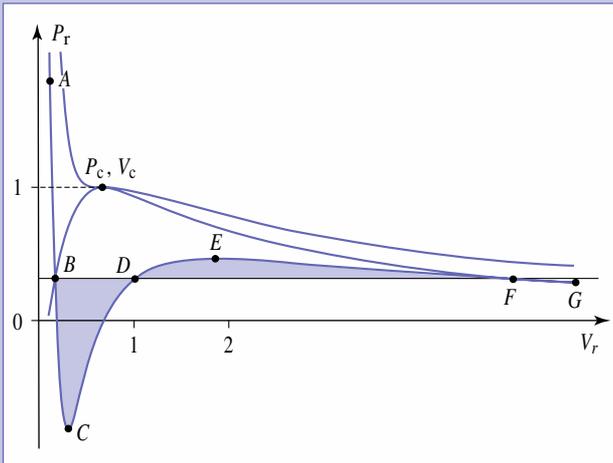
3) • cf. schéma ci-après.

• a) La portion  $AB$  représente l'isotherme du corps pur liquide (donc l'équation de Van der Waals est applicable au liquide).

Quant à la portion  $FG$ , elle représente l'isotherme de la vapeur sèche.

**Remarque :** Ces deux parties de courbe sont bien dans le domaine du corps pur monophasé (cf. courbe de saturation).

**b)** La partie de courbe  $CDE$  correspond à une pente positive pour l'isotherme, cela voudrait dire qu'à  $[T]$  la pression et le volume du système évoluent dans le même sens ce qui n'est pas acceptable physiquement (la pression est toujours pour un fluide une fonction décroissante du volume).



**c)** Partie  $BC$  : nous nous trouvons dans un domaine où le corps pur doit être en équilibre liquide-vapeur, mais où l'isotherme de Van der Waals correspond à la description du liquide pur ; en effet, elle a la même allure que la partie  $AB$ , elle permet alors d'interpréter le comportement de certains corps purs qui, dans des conditions particulières, peuvent rester liquide à une pression inférieure à la pression de saturation  $P_s(T)$  pour une température  $T$  donnée. Ce phénomène porte le nom de *retard à la vaporisation*.

Partie  $EF$  : ici la courbe ressemble à la partie  $FG$  et permet la description de la vapeur ; comme nous sommes, ici encore, à l'intérieur de la courbe de saturation, l'équation permet d'interpréter le retard à la liquéfaction ou sursaturation : un corps pur peut rester à l'état de vapeur pour une pression supérieure à  $P_s(T)$ .

Ces deux états métastables sont observés et utilisés dans certains domaines de la physique (cf. exercice 4).

**d)** En exprimant  $d(P_r V_r) = V_r dP_r + P_r dV_r$  et en intégrant entre  $B$  et  $F$ , nous obtenons :

$$\int_{BCDF} (V_r dP_r) = [P_r V_r]_B^F - \int_{BCDF} (P_r dV_r),$$

or  $P_r$  est la même en  $B$  et en  $F$ , donc :

$$\int_{BCDF} (V_r dP_r) = P_r (V_{rF} - V_{rB}) - \int_{BCDF} (P_r dV_r).$$

La première intégrale correspond à l'aire qui se trouve sous le palier de vaporisation et la deuxième à l'aire qui se trouve sous l'isotherme de Van der Waals.

D'autre part, comme lors du changement d'état  $\Delta H = T\Delta S$  et que  $T_B = T_F$ , la fonction  $H - TS$  a bien la même valeur en  $B$  et en  $F$ .

Calculons la différentielle de  $H - TS$  (qui est une fonction d'état) :

$$d[H - TS] = d(U + PV - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT.$$

D'où :  $d(H - TS) = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$

$$d(H - TS) = VdP - SdT.$$

Pour l'isotherme du gaz réel de Van der Waals, on a donc :

$$\int_{BCDF} d(H - TS) = \Delta(H - TS) = (H - TS)_F - (H - TS)_B = 0 = \int_{BCDF} VdP$$

puisque sur l'isotherme on a  $dT = 0$ .

$$\text{Donc :} \quad \int_{BCDF} VdP = 0 \quad \text{et} \quad \int_{BCDF} V_r dP_r = 0.$$

On a alors :

$$P_{rB} (V_{rF} - V_{rB}) = \int_{BCDF} P_r dV_r = \int_{BCDF} (P_r - P_{rB}) dV_r + \int_{BCDF} P_{rB} dV_r.$$

$$\text{Soit :} \quad P_{rB} (V_{rF} - V_{rB}) = \int_{BCDF} (P_r - P_{rB}) dV_r + P_{rB} (V_{rF} - V_{rB}).$$

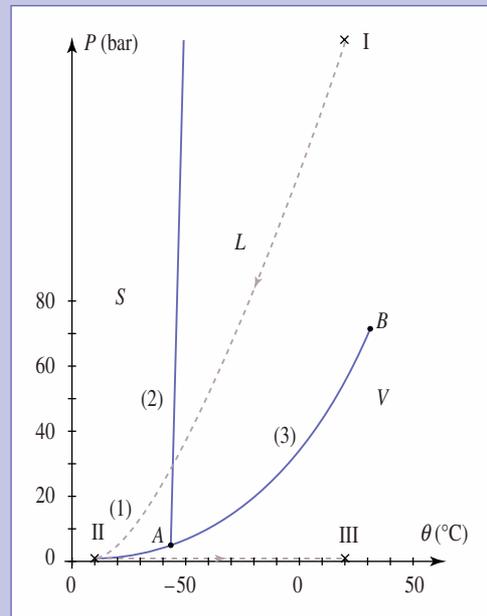
$$\int_{BCDF} (P_r - P_{rB}) dV_r = 0.$$

$$\int_{BD} (P_r - P_{rB}) dV_r + \int_{DF} (P_r - P_{rB}) dV_r = 0.$$

Les deux aires hachurées sur le schéma sont donc égales.



1) On se rapportera au schéma ci-dessous :



- La courbe (2) n'est pas limitée en pression ; elle est quasiment droite et a une très forte pente, ce qui caractérise la courbe d'équilibre liquide-solide.
- La courbe (3) est limitée par valeurs supérieure et inférieure ; elle correspond aux températures d'équilibre les plus élevées : c'est la courbe d'équilibre liquide-vapeur.
- La courbe (1) est limitée par valeur supérieure ; elle correspond aux pressions les plus basses : il s'agit de l'équilibre solide-vapeur.
- Les régions du plan s'en déduisent immédiatement. Rappelons que dans ces régions la pression et la température peuvent varier indépendamment l'une de l'autre (système divariant), alors qu'elles sont liées sur les courbes (équilibres monovariants).

# Corrigés

• Le point *B* correspond à la limite supérieure de la courbe d'équilibre liquide-vapeur, il représente donc le point critique. On note ses coordonnées :

$$P_c = 73 \text{ bar} \text{ et } \theta = 30^\circ \text{C}.$$

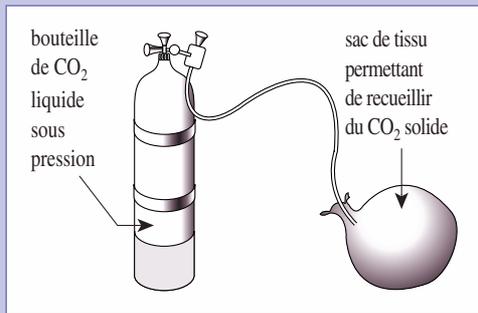
• Le point *A* est le point triple puisqu'il correspond à l'équilibre des trois phases ; on relève ses coordonnées :  $P_{\text{III}} = 5 \text{ bar}$  et  $\theta_{\text{III}} = -56^\circ \text{C}$ .

On rappelle que la phase liquide ne peut pas exister pour le dioxyde de carbone pour des pressions inférieures à la pression triple.

2) L'isobare  $P = 1 \text{ bar}$  coupe uniquement la courbe d'équilibre solide-vapeur ; seul cet équilibre est possible à la pression atmosphérique (ou à une pression inférieure). Seules ces deux phases sont stables sous ces pressions.

3) a) Dans une bouteille, le dioxyde de carbone est présent à une pression élevée ( $\approx 150 \text{ bar}$ ) à la température du laboratoire ( $\approx 20^\circ \text{C}$ ) et donc en phase liquide : point I. Il faut arriver à une pression de 1 bar, en phase solide, c'est-à-dire à une température inférieure à  $-80^\circ \text{C}$  ; point II.

Une détente brutale permet d'obtenir ce résultat : il faut ouvrir largement le robinet de la bouteille puis le refermer rapidement ; le dioxyde de carbone est alors récupéré dans un sac.



La détente est très rapide et peut donc être considérée comme adiabatique. La courbe I  $\rightarrow$  II est tracée en pointillés, car on ne connaît pas les états intermédiaires de l'évolution.

b) Lorsque l'organomagnésien est versé sur la carboglace, il réagit pour donner un carboxylate magnésien  $\Phi - \text{MgBr} + \text{CO}_2 \rightarrow \Phi - \text{COOMgBr}$  suivant une réaction exothermique ; la chaleur produite par la réaction va contribuer à la sublimation du dioxyde de carbone sous pression constante, jusqu'à température ambiante : point III.

*Remarque :* Le dioxyde de carbone est utilisé pour éteindre les feux. Il est stocké dans des bouteilles (extincteurs) sous des pressions de l'ordre de 250 bar. Il passe à l'état solide (neige carbonique) sous l'effet de la détente au moment de l'emploi.

L'action mécanique due à l'interposition entre les flammes et le combustible d'une mince couche de gaz carbonique permet d'étouffer le feu. On admet aussi que le refroidissement dû à la température très basse de la neige carbonique ( $\approx -80^\circ \text{C}$ ) contribue, mais pour une faible part, à l'extinction.

7 1) L'ébullition est lente et régulière : on peut donc considérer que le liquide présent dans le vase est en équilibre avec sa vapeur ; comme  $P = 1 \text{ bar}$ , la température est stabilisée à  $100^\circ \text{C}$  et on obtient bien  $L_{\text{v,m}}(373)$ .

On considère les 3 grammes d'eau qui sont liquides à l'instant initial et vaporisées au bout de  $t_1$  ; ce système reçoit une puissance thermique  $U_1 I_1$  par effet Joule, soit une énergie thermique  $Q_p = U_1 I_1 t_1$  puisque la tension et l'intensité sont constantes.

Cette énergie sert à vaporiser les 3 grammes à température et pression constante :

$$Q_p = \Delta H = \frac{m}{M} L_{\text{m,v}}. \text{ Ainsi } L_{\text{m,v}} = M \frac{U_1 I_1 t_1}{m}; \text{ l'application numérique conduit à } L_{\text{m,v}} = 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2) On remarque que la valeur précédente est supérieure à la valeur tabulée, ce qui est logique puisque les fuites thermiques correspondent à la différence entre l'énergie apportée et l'énergie nécessaire au changement d'état.

Ainsi, avec le même système qu'en 1), le bilan énergétique s'écrit, puisque  $P$  est constant :

$$\frac{m}{M} L_{\text{m,v}} = (U_1 I_1 - P) t_1; \quad \frac{m}{M} L_{\text{m,v}} = (U_2 I_2 - P) t_2, \text{ et en éliminant } P, \\ L_{\text{m,v}} = \frac{m}{M} (U_1 I_1 - U_2 I_2) \frac{t_1 t_2}{t_2 - t_1}; \text{ soit } L_{\text{m,v}} = 40,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

8 A. 1) a) L'équation d'état des gaz parfaits conduit à  $v_{\text{v.G.P.}} = \frac{RT}{PM}$ , où  $M$  est la masse molaire du corps étudié.

b) Le tableau montre que la vapeur d'eau sèche est assimilable à un gaz parfait.

$\theta^\circ \text{C}$	$v_{\text{v.G.P.}} (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	% d'écart avec $v_v$
100	1,723	1,6
150	1,954	0,9
200	2,185	0,6

c) Pour un gaz parfait,  $du = c_v dT$  ; soit  $\langle c_v \rangle$  la valeur moyenne de  $c_v$  sur l'intervalle de température étudié,  $\Delta u = \langle c_v \rangle \Delta T$ . Les applications numériques conduisent à  $\langle c_v \rangle = 1,54 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

d) La relation de Mayer s'écrit pour les grandeurs massiques :

$$c_p - c_v = \frac{R}{M};$$

$$\text{ainsi : } \langle c_p \rangle = \langle c_v \rangle + \frac{R}{M} = 2,00 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

e) Par définition,  $H = U + PV$ , soit pour les grandeurs massiques sous  $P_0$ ,  $h_v = u_v + P_0 v_v$ .

$\theta^\circ \text{C}$	$h_v (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
100	2 676
150	2 777
200	2 877

D'autre part, pour un gaz parfait  $dh = c_p dT$ , soit :

$$\Delta h = \langle c_p \rangle \Delta T.$$

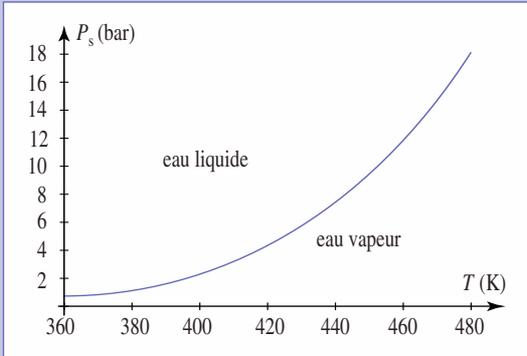
Numériquement,  $\langle c_p \rangle = 2,01 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , ce qui correspond parfaitement à la valeur trouvée au d).

f) Pour un gaz parfait évoluant à pression constante,

$$ds = c_p \frac{dT}{T}, \text{ soit } \Delta s = \langle c_p \rangle \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{initial}}},$$

$$\text{et : } s_{v(200)} = s_{v(100)} + \langle c_p \rangle \ln \frac{473}{373} \\ = 7,838 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

2) a) En utilisant les deux premières colonnes du tableau A, on obtient pour la constante A une valeur moyenne de 9,755. La courbe est donnée ci-dessous.



Le calcul direct de la différentielle logarithmique de  $\log(P_s)$  conduit à :

$$\frac{dP_s}{P_s} = 2,3 \left( \frac{2317}{T} - \frac{1,372}{2,3} \right) \frac{dT}{T},$$

puisque  $\log x = \frac{\ln x}{2,3}$ .

Ainsi,  $\frac{dP_s}{dT} = 2,3 \left( \frac{2317}{T} - \frac{1,372}{2,3} \right) \frac{P_s}{T}$ , et l'application numérique donne :

$$\frac{dP_s}{dT} = 0,126 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}.$$

b) Pour un changement d'état à T constant sous pression d'équilibre :

$$\Delta s = \frac{\Delta h}{T},$$

soit :  $s_v = s_\ell + \frac{h_v - h_\ell}{T} = 6,435 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$

B. 1)  $m_{vi} v_{vi} = V_{vi} = 9,8 \text{ m}^3$  et  $m_{\ell i} v_{\ell i} = 0,2 \text{ m}^3$ .

Avec les valeurs du tableau pour  $P = 1,013 \text{ bar}$  et  $\theta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  puisqu'il y a équilibre. Soit  $m_{vi} = 5,9 \text{ kg}$  et  $m_{\ell i} = 192,3 \text{ kg}$ .

Ce qui donne  $x_i = 0,03$ .

2) La transformation étant isochore, on peut écrire la conservation du volume total :

$$m_{vi} v_{vi} + m_{\ell i} v_{\ell i} = m_{vf} v_{vf} + m_{\ell f} v_{\ell f} = 10 \text{ m}^3, \text{ où}$$

$$v_{vf} = 0,127 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ et } v_{\ell f} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ à } P_s = 15,54 \text{ bar}$$

et la conservation de la masse :

$$m_{vi} + m_{\ell i} = m_{vf} + m_{\ell f} = 198,2 \text{ kg}.$$

La résolution de ce système conduit à :

$$m_{vf} = 77,6 \text{ kg} \text{ et } m_{\ell f} = 120,6 \text{ kg}.$$

$$x_f = 0,39.$$

3) La transformation étant isochore, le travail des forces de pression est nul, donc :

$$Q_c = \Delta U; \text{ or } \Delta U = (m_{vf} u_{vf} + m_{\ell f} u_{\ell f}) - (m_{vi} u_{vi} + m_{\ell i} u_{\ell i});$$

l'application numérique se fait avec les valeurs du tableau :  $Q_c = 209 \text{ MJ}$ .

Enfin, la puissance de chauffe étant constante,  $Q_c = P_b t_0$  et  $t_0 \approx 35 \text{ min}$  environ.

4) La variation d'entropie s'exprime grâce aux valeurs de l'état initial et de l'état final :

$$\Delta S = (m_{vf} s_{vf} + m_{\ell f} s_{\ell f}) - (m_{vi} s_{vi} + m_{\ell i} s_{\ell i});$$

l'application numérique donne avec les valeurs du tableau :

$$\Delta S = 486 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Enfin, on a vu au chapitre 5 que l'entropie d'échange d'un système lié à un thermostat s'écrit :

$$\mathcal{S}_{\text{échange}} = \frac{Q_{\text{échangée}}}{T_{\text{thermostat}}} = \frac{Q_c}{\theta_b + 273} = 194 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}.$$

L'entropie créée est la différence entre la variation d'entropie du système et l'entropie d'échange :

$\mathcal{S}_{\text{créée}} = 292 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ . Cette quantité est positive, conformément au deuxième principe.

## 9

1) a) Les définitions de ces deux grandeurs sont données par (cf. § 5) :

$$\Delta H_m = H_{m(v)} - H_{m(\ell)} \text{ et } \Delta S_m = S_{m(v)} - S_{m(\ell)}.$$

Ces expressions se calculent grâce au tableau :

	$\Delta H_m$ (kJ . mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_m$ (kJ . mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
0 °C	18,724	0,0685
-30 °C	20,232	0,0832

On remarque que ces quantités sont positives, ce qui est en accord avec le fait que la transition liquide-vapeur nécessite un apport calorifique à pression constante.

b) L'enthalpie de vaporisation s'identifie au transfert thermique qu'il faut fournir à un kilogramme de liquide pour le transformer en vapeur à température T sous la pression d'équilibre  $P_c(T)$ . On a donc  $\Delta H_m = Q_p$ .

La transformation se faisant à l'équilibre,  $\mathcal{S}_{\text{créé}} = 0$ .

Le transfert thermique se fait à T, donc  $\Delta S_m = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_m}{T}$ .

Les résultats précédents sont en parfait accord avec cette relation :

c) L'enthalpie est définie par  $H = U + PV$ , d'où :

$$U_{m(\ell)} = H_{m(\ell)} - P_1 V_{m(\ell)} \text{ et } U_{m(v)} = H_{m(v)} - P_1 V_{m(v)}$$

	$U_{m(\ell)}$ (kJ . mol <sup>-1</sup> )	$U_{m(v)}$ (kJ . mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
0 °C	50,591	67,232
-30 °C	47,356	65,646

2) a)  $V_1$  est compris entre 0,0867 et 6,851 dm<sup>3</sup> pour  $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P = 3,08 \text{ bar}$  : l'état  $E_1$  est donc un état d'équilibre liquide-vapeur. Il suffit d'écrire l'extensivité de la quantité de matière et du volume entre les deux phases :

$$n_{\ell,1} + n_{v,1} = 1 \text{ et } n_{\ell,1} V_{\ell,1} + n_{v,1} V_{v,1} = V_1,$$

soit :  $n_{v,1} = \frac{V_1 - V_{\ell,1}}{V_{v,1} - V_{\ell,1}}$  (théorème des moments).

A.N. :  $n_{\ell,1} = 0,939 \text{ mol}$  et  $n_{v,1} = 0,061 \text{ mol}$ .

b) Si l'on suppose la coexistence des deux phases dans l'état  $E_2$ , l'état final est caractérisé par la température  $T_2 = -30 \text{ }^\circ\text{C}$  ; on peut utiliser les données correspondantes du tableau ; d'autre part, en écrivant l'extensivité de l'entropie :

- $n_{\ell,1} S_{\ell,1} + n_{v,1} S_{v,1} = S_1$  ;

- $n_{\ell,2} S_{\ell,2} + n_{v,2} S_{v,2} = S_2$  ;

- $S_1 = S_2$ ,

soit  $n_{\ell,1} S_{\ell,1} + n_{v,1} S_{v,1} = n_{\ell,2} S_{\ell,2} + n_{v,2} S_{v,2}$  (1)

# Corrigés

D'autre part :

$$n_{\ell,1} + n_{v,1} = 1 = n_{\ell,2} + n_{v,2} = 1 \quad (2)$$

La résolution de ce système conduit à  $n_{\ell,2} = 0,8 \text{ mol}$   $n_{v,2} = 0,2 \text{ mol}$ .

Enfin,  $n_{\ell,2}V_{\ell,2} + n_{v,2}V_{v,2} = V_2$ .

A.N. :  $V_2 = 3,96 \text{ dm}^3$ . Cette valeur est bien comprise entre  $0,0813 \text{ dm}^3$  et  $19,500 \text{ dm}^3$ .

**3) a)** La transformation isochore amène le système à  $0^\circ\text{C}$  dans l'état final d'équilibre ; si l'on suppose la coexistence des deux phases, la pression ne peut être qu'égalée à  $P_1 = 3,08 \text{ bar}$ .

Les relations  $n_{\ell,3} + n_{v,3} = 1$

$$\text{et } n_{\ell,3}V_{\ell,3} + n_{v,3}V_{v,3} = V_3 = V_2$$

(car l'évolution est isochore) conduisent à :

$$n_{v,3} = 0,573 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\ell,3} = 0,427 \text{ mol}.$$

**b)** La transformation étant isochore, le transfert thermique est égal à la variation d'énergie interne du fréon ;  $\Delta U_{\text{fréon}} = Q_{23}$ .

En utilisant l'extensivité de  $U$ , le tableau de données et les résultats précédents :

$$(n_{\ell,3}U_{\ell,3} + n_{v,3}U_{v,3}) - (n_{\ell,2}U_{\ell,2} + n_{v,2}U_{v,2}) = Q_{23} ;$$

$$Q_{23} = 9,11 \text{ kJ}.$$

**c)** Le thermostat évolue de manière isotherme, donc la conséquence de l'apport de chaleur au fréon ne peut être que la solidification d'une partie de l'eau liquide, donc :

$$Q_{23} = \Delta H_{\text{glace}} = m_{23}\ell_F, \text{ soit } m_{23} = 27 \text{ g}.$$

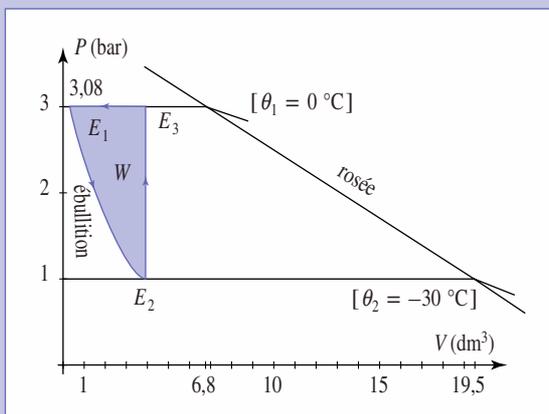
**4) a)** Ici, le changement d'état est conduit lentement (suite d'états d'équilibre liquide-vapeur) de telle sorte que la température et, donc, la pression soient constantes :  $Q_{23} = \Delta H_{\text{fréon}}$  (isobare).

La transformation permet la liquéfaction de  $n_{v,3} - n_{v,1}$  moles de fréon à  $0^\circ\text{C}$  sous  $3,08 \text{ bar}$  :

$$\Delta H_{\text{fréon}} = (n_{v,1} - n_{v,3})\Delta H_{m,1} = -9,59 \text{ kJ}.$$

**b)** En raisonnant comme en **3) c)**,  $m_{31} = \frac{-Q_{31}}{\ell_F} = 29 \text{ g}$ .

**5) a)** Le diagramme est tracé ci-dessous ; le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique, il est donc récepteur : on devra vérifier à la question suivante que  $W_{\text{cycle}} > 0$ .



La courbe de rosée est quasiment droite entre les deux points  $V_1$  et  $V_2$  ; la courbe d'ébullition est verticale pour un liquide supposé incompressible, ce qui est pratiquement le cas ici (cf. valeurs de  $V_{m,1}$ ).

On a aussi représenté le début des isothermes  $\theta_1$  et  $\theta_2$  dans le domaine de la vapeur.

**b)** La première transformation est adiabatique, donc :

$$W_{12} = \Delta U_{12} = (n_{\ell,2}U_{\ell,2} + n_{v,2}U_{v,2})$$

$$- (n_{\ell,1}U_{\ell,1} + n_{v,1}U_{v,1}) = -592 \text{ J}.$$

La deuxième transformation est isochore,  $W_{23} = 0$ .

La dernière est isobare, donc :

$$W_{31} = -P_1(V_1 - V_3) = 1066 \text{ J}.$$

Le travail total,  $W = 474 \text{ J}$  est bien positif.

**c)** Seule la deuxième transformation est irréversible, le système étant plongé brutalement dans un thermostat de température constante ; l'entropie créée au cours du cycle se résume donc à  $\mathcal{S}_{\text{créée},23}$ .

Pour calculer cette quantité, on doit exprimer :

$$\bullet \Delta S_{23} = (n_{\ell,3}S_{\ell,3} + n_{v,3}S_{v,3}) - (n_{\ell,2}S_{\ell,2} + n_{v,2}S_{v,2}) = 35,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} ;$$

$$\bullet \mathcal{S}_{\text{échange},23} = \frac{Q_{23}}{T_{\text{thermostat}}} = 33,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Ainsi  $\mathcal{S}_{\text{créée},23} = 1,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  ; cette grandeur est bien strictement positive.

**c)** On note alors que  $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ , puisque  $S$  est une fonction d'état,  $\mathcal{S}_{\text{créée},\text{cycle}}$  ne serait nulle que si toutes les transformations du cycle étaient réversibles.

10

**1)** Le volume de la phase liquide est négligeable. La courbe d'ébullition est donc confondue avec la droite verticale  $v = 0$ . La pression de

vapeur saturante est donnée par  $P_s(\theta) = \left(\frac{\theta}{100}\right)^4$ .

La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait d'où le volume massique de la vapeur :

$$v_{(v)} = \frac{RT}{MP} \approx \frac{1,26 + 4,6 \cdot 10^{-3}\theta}{P} \text{ en m}^3, P \text{ en bar et } \theta \text{ en } ^\circ\text{C}.$$

Sur la courbe de rosée  $P = P_s$  et  $v = v_{(v)}$  soit en éliminant  $T = 273 + \theta$  dans les expressions de  $v$  et  $P_s$ , d'où :

$$v_{(v)} = \frac{1,26 + 0,46 P^{1/4}}{P}, \text{ en m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ et } P_s \text{ en bar}.$$

• Pour  $\theta = 100^\circ\text{C}$ ,  $P_s = 1 \text{ bar}$  et  $v_{(v)} = 1,72 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

• Pour  $\theta = 110^\circ\text{C}$ ,  $P_s = 1,46 \text{ bar}$  et  $v_{(v)} = 1,21 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**2)** L'entropie massique d'un système diphasé est :

$$s(T, x_{(v)}) = x_{(v)} \frac{\ell_v}{T} + s_{(\ell)}.$$

L'entropie massique de la phase liquide est donnée par :

$$s_{(\ell)} = s(T_0) + c_\ell \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (\text{cf. chapitre 5}).$$

D'après la règle des moments :

$$x_{(v)} = \frac{v - v_{(\ell)}}{v_{(v)} - v_{(\ell)}} \approx \frac{v}{v_{(v)}} = \frac{MPv}{RT}.$$

En éliminant la température  $T$  avec l'expression de  $P_s$  :

$$x_{(v)} \approx \frac{216,3}{273 + 100 P^{1/4}} P v$$

( $P$  en bar,  $v$  en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et la portion d'isentrope correspondant à un système diphasé vérifie :

$$4,2 \ln(100 P^{1/4} + 273) + 216,3 \frac{P(2\,540 - 290 P^{1/4})v}{(273 + 100 P^{1/4})^2} = \text{cte}$$

$P$  en bar,  $v$  en  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

3) L'isentrope de l'eau liquide vapeur assimilée à un gaz parfait est  $Pv^\gamma = \text{cte}$ . En différenciant le logarithme de cette expression :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dv}{v} = 0.$$

À  $110^\circ\text{C}$ ,  $P = 1,46$  bar et  $v = v_{(v)} \approx 1,21 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , la pente de cette isentrope est donc :

$$\frac{dP}{dv} = -\gamma \frac{P}{v} \approx -1,69 \text{ bar} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

La courbe de rosée est donnée par :

$$v_{(v)} = \frac{1,26 + 0,46 P^{1/4}}{P}$$

soit, en dérivant :

$$\frac{dv}{dP} = -\frac{1,26}{P^2} - \frac{0,345}{P^{7/4}}.$$

Pour  $P = 1,46$  bar :

$$\frac{dv}{dP} \approx 0,77 \text{ m}^3 \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad \frac{dP}{dv} = \frac{1}{\frac{dv}{dP}} \approx -1,30 \text{ bar} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

La pente de l'isentrope est plus faible (en valeur algébrique). L'isentrope est en dessous de la courbe de rosée et pénètre dans le domaine liquide-vapeur. Ceci est en contradiction avec l'hypothèse du système monophasé. La vapeur d'eau se condense donc partiellement pendant la détente.

4) Pour l'état initial  $\theta = 110^\circ\text{C}$ , eau liquide,  $P = P_s(\theta) = 1,46$  bar et  $v \approx 0$ . Ces valeurs permettent de calculer la constante intervenant dans l'isentrope : l'isentrope (1) est dans le domaine diphasé, elle est donnée par :

$$4,2 \ln(100 P^{1/4} + 273) + 216,3 \frac{P(2\,540 - 290 P^{1/4})v}{(273 + 100 P^{1/4})^2} = 24,98.$$

Pour l'état initial  $\theta = 110^\circ\text{C}$ , eau liquide vapeur,  $P = P_s(\theta) = 1,46$  bar et  $v = \frac{RT}{MP} \approx 1,21 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ , l'équation de l'isentrope (2) dans le domaine diphasé est :

$$4,2 \ln(100 P^{1/4} + 273) + 216,3 \frac{P(2\,540 - 290 P^{1/4})v}{(273 + 100 P^{1/4})^2} = 30,77.$$

a) Étudions la détente isentropique du système diphasé eau liquide-vapeur. L'état initial est  $P = 1,46$  bar  $v \approx 0$  (eau sous forme liquide à  $110^\circ\text{C}$ ). L'état final est  $P = 1$  bar (pression atmosphérique) et  $v \approx 0,043 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  (point  $E_1$  du *doc*).

La règle des moments permet de calculer le titre en vapeur du système :

$$x_{(v)} = \frac{LE_1}{LV} \approx \frac{0,043}{1,72} = 0,025.$$

Comme la masse initiale d'eau est de 3 kg, la masse vaporisée est de 75 g, ce qui est assez peu (environ un demi-verre). La vaporisation de l'eau est très efficace pour la refroidir de  $110^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

b) Étudions la détente isentropique du système diphasé eau liquide-vapeur avec comme état initial,  $P = 1,46$  bar,  $v \approx 1,21 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  (eau sous forme vapeur à  $110^\circ\text{C}$ ). L'état final est  $P = 1$  bar et  $v \approx 1,69 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  (point  $E_2$  du *doc*).

En utilisant le tracé du *document* et la règle des moments, la fraction condensée est :

$$x_{(l)} = \frac{E_2V}{LV} \approx \frac{0,03}{1,72} = 0,017.$$

Environ 2 % de la vapeur se condense pendant la détente.

Tout ceci est facilement vérifiable expérimentalement. On peut aussi vérifier que plus la température initiale de la cocotte minute est élevée, plus la fraction de vapeur condensée est importante.

# 7

# Machines thermiques

## Introduction

*Une machine est un système qui réalise une conversion d'énergie. Les premières machines étaient purement mécaniques : un levier, une poulie, un plan incliné permettent de soulever un objet, et de convertir l'énergie fournie par un homme ou un cheval en énergie potentielle. Un moulin produit du travail à partir de l'énergie cinétique du vent ou de l'eau.*

*Les premières machines à vapeur ont été construites au début du XVIII<sup>e</sup> siècle. Au siècle suivant, les ingénieurs ont imaginé et développé d'autres moteurs et d'autres types de machines thermiques, comme les machines frigorifiques.*

*La thermodynamique est née du besoin d'en comprendre le fonctionnement et d'en améliorer les performances.*

*C'est en étudiant les machines thermiques que les théoriciens du XIX<sup>e</sup> siècle sont arrivés à définir l'énergie, les échanges thermiques, l'entropie et à énoncer les principes de la thermodynamique.*

## O B J E C T I F S

- Fonctionnement des machines thermiques dithermes.

## P R É R E Q U I S

- Premier principe de la thermodynamique.
- Deuxième principe de la thermodynamique.

## Exemples de machines thermiques

### 1.1. La machine à vapeur

#### 1.1.1. Comment fabriquer un moteur thermique

Le but d'un moteur thermique est de transformer la chaleur produite par la combustion de charbon, de bois, d'hydrocarbure... en un travail mécanique. Pour récupérer du travail, il faut envisager la détente d'un gaz dans un cylindre fermé par un piston mobile.

De plus, pour que le moteur thermique puisse fonctionner pendant un temps « important », il est nécessaire que le mouvement du piston soit cyclique, c'est-à-dire que la phase de détente soit suivie d'un refoulement du gaz hors du cylindre.

Le travail de la force pressante exercée par le gaz sur le piston est récupéré par un système mécanique composé de bielles transformant en général le mouvement de translation du cylindre en un mouvement de rotation de l'arbre moteur.

#### 1.1.2. Principe de la machine à vapeur

Une méthode simple pour obtenir un gaz sous pression est d'utiliser la vaporisation de l'eau dans un « bouilleur ». C'est pour cette raison que la machine à vapeur a été développée la première.

Après les machines de Papin à la fin du XVII<sup>e</sup> siècle, le moteur à vapeur fut perfectionné jusqu'à prendre sa forme définitive avec James Watt entre 1772 et 1782.

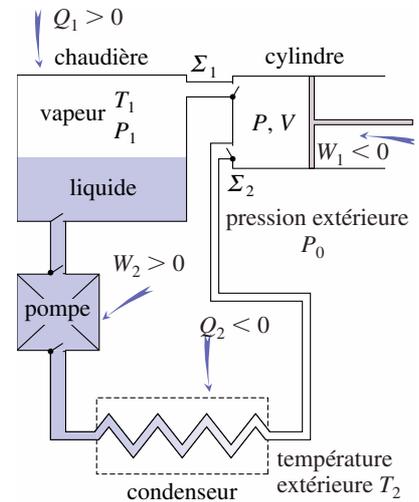
Intéressons-nous au principe de cette machine thermique (*doc. 1*).

- De l'eau est vaporisée dans la chaudière à la température  $T_1$  et sous la pression  $P_1$  de vapeur saturante. Cette vaporisation nécessite le chauffage de la chaudière soit une quantité de chaleur  $Q_1 > 0$  par kilogramme de vapeur.
- La vapeur est ensuite injectée dans un cylindre qui fonctionne selon trois phases :
  - admission de la vapeur à la pression  $P_1$  jusqu'à un volume  $V_1$  ;
  - détente adiabatique de la vapeur d'eau jusqu'à la pression atmosphérique  $P_0$  correspondant à un volume  $V_2$  de la chambre avec une condensation partielle possible ;
  - refoulement de la vapeur sous pression réduite  $P_2$ . Cette pression réduite est obtenue par le refroidissement de la vapeur et sa condensation dans le condenseur où elle cède de la chaleur à l'atmosphère  $Q_2 < 0$  chaleur reçue par kilogramme d'eau liquide formée.
- Recyclage de l'eau condensée vers la chaudière à l'aide de la pompe. Cette transformation peut être considérée comme adiabatique.

Remarquons les deux points suivants :

- cette machine fonctionne entre deux sources de chaleur : une source chaude, le bouilleur et une source froide le condenseur relié à l'atmosphère. Seul le transfert thermique au niveau de la chaudière a un « coût », celui du combustible ;
- cette machine fournit du travail au niveau du cylindre ( $W_1 < 0$  par kg de vapeur) et en consomme au niveau de la pompe ( $W_2 > 0$  par kg d'eau).

Le travail total échangé  $W$  est la somme algébrique de ces deux travaux ( $W = W_1 + W_2$  par kg de vapeur) ; le travail effectivement récupéré  $W_{\text{rec}}$  est l'opposé de cette quantité et  $W_{\text{rec}} > 0$ .



**Doc. 1.** Schéma de la machine à vapeur de Watt.

### 1.1.3. Travail fourni par la machine. Diagramme de Watt

Intéressons-nous au travail fourni au niveau du cylindre et au niveau de la pompe.

Supposons l'évolution du piston suffisamment lente pour que l'eau soit toujours à l'équilibre thermodynamique dans le cylindre.

Nous pouvons tracer le diagramme reliant la pression  $P$  au volume  $V$  du cylindre. Ce diagramme est appelé diagramme de Watt (*doc. 2*).

Le travail fourni par l'eau au piston sur un cycle du piston est :

$$W_{\text{cylindre}} = \oint_{\text{cycle}} P dV > 0 . W_{\text{cylindre}}$$

correspond à l'aire du cycle tracé sur le *document 2* et correspond à un travail  $-W_1$  par kilogramme d'eau :

$$W_{\text{cylindre}} = -W_1 > 0 .$$

De même, avec des hypothèses semblables, nous pouvons tracer le diagramme de Watt de la pompe (*doc. 3*) avec :

$$W_{\text{pompe}} = \oint_{\text{cycle}} P dV < 0$$

travail fourni par la pompe (donc négatif) lors d'un cycle de la pompe qui correspond à un travail massique :

$$-W_2 \quad (W_{\text{pompe}} = -W_2 < 0) .$$

Pour calculer le travail total effectivement fourni par la machine, somme du travail au niveau du cylindre et de la pompe, il est plus simple de s'intéresser à l'eau.

Les échanges d'énergie mécanique de l'eau avec l'extérieur ne se produisent qu'au niveau du cylindre et de la pompe.

Si on étudie le cycle décrit par 1 kg d'eau (bouilleur, cylindre condenseur, pompe), le travail total  $W$  qu'il reçoit est donc l'opposé du travail total fourni à l'extérieur soit :

$$W = (W_1 + W_2) = -(W_{\text{cylindre}} + W_{\text{pompe}}) < 0 .$$

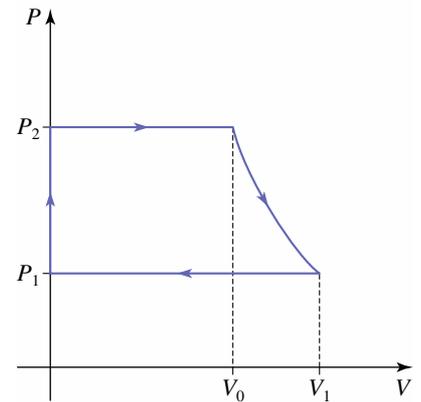
**Le travail total fourni par le fluide décrivant un cycle est l'opposé du travail total fourni à l'extérieur.**

Comme seul le transfert thermique ( $Q_1 > 0$ ) a un coût, le rendement de la machine est défini par :

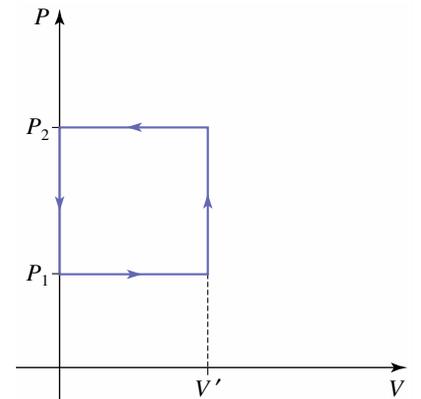
$$\rho = \frac{-W}{Q_1} \text{ car } W < 0 .$$

Pour optimiser le rendement d'une machine à vapeur, les thermodynamiciens ont remarqué expérimentalement que son rendement augmente avec la température du bouilleur.

Les travaux de Carnot, puis de Clausius et Thomson au cours du XIX<sup>e</sup> siècle montrèrent que quels que soient les perfectionnements d'un moteur thermique, son rendement est inférieur à une valeur limite inférieure à 1 dépendant de la température des deux sources de chaleur (chaudière et atmosphère).



**Doc. 2.** Diagramme de Watt du cylindre :  $W_{\text{cylindre}} = \oint_{\text{cycle}} P dV > 0 .$



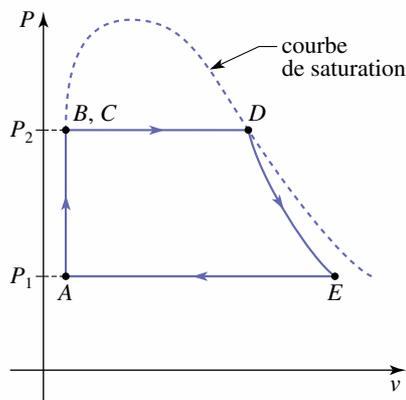
**Doc. 3.** Diagramme de Watt de la pompe :  $W_{\text{pompe}} = \oint_{\text{cycle}} P dV < 0 .$

# Application 1

## Étude des performances d'une machine à vapeur

Le cycle décrit par un kilogramme d'eau dans une machine à vapeur peut être schématisé dans un diagramme de Clapeyron où les points A à E correspondent à (doc. 4)

- de A à B : la pompe ;
- de B à D : la chaudière ;
- de D à E : le cylindre ;
- de E à A : le condenseur.



Doc. 4. Diagramme de Clapeyron du fluide. Les états B et C sont quasiment confondus sur le diagramme.

données pour la machine	pression (bar)	température (°C)
A (eau liquide)	$P_2 = 1$ bar	$\theta_2 = 100$
B (eau liquide)	$P_1 = 15,6$ bar	100
C (eau liquide)	15,6	$\theta_1 = 200$
D (eau vapeur)	15,6	200
E (eau sous deux phases titre massique en vapeur 0,9)	1	100

Doc. 5.

données pour l'eau	eau liquide		vapeur saturante	
température °C	$\theta_2 = 100$	$\theta_1 = 200$	$\theta_2 = 100$	$\theta_1 = 200$
enthalpie massique (kg · kg <sup>-1</sup> )	430	850	2 280	2 790

Doc. 6.

Hypothèses simplificatrices : l'enthalpie massique de l'eau liquide dépend peu de la pression et lors de la compression dans la pompe le transfert thermique est négligeable.

1) Calculer les chaleurs  $Q_1$  dans la chaudière et  $Q_2$  dans le condenseur échangées par un kilogramme d'eau décrivant un cycle.

2) En utilisant le fait que l'eau décrit un cycle, calculer le travail total  $W$  reçu par l'eau sur un cycle.

3) En déduire le rendement de cette machine. Comparer cette valeur à la formule donnant le rendement maximal  $\rho_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ .

1) Les deux échanges thermiques ont lieu à pression constante donc  $Q_p = \Delta H$  pour chacun des deux transferts.

	chaudière	condenseur
état initial	$h = h_\ell(\theta_2)$ $= 430 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$h = 0,1h_\ell(\theta_2)$ $+ 0,9h_v(\theta_2)$ $= 2 550 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (cf. chap. 6)
état final	$h = h_v(\theta_1)$ $= 2 790 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$h = h_\ell(\theta_2)$ $= 430 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\Delta h = h_{\text{final}} - h_{\text{initial}}$	$Q_1 = \Delta h$ $= 2 360 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$Q_2 = \Delta h$ $= -212 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Doc. 7.

2) Après un cycle, l'eau revient dans le même état donc sur un cycle  $\Delta U = 0$ .

L'application du premier principe de la thermodynamique  $\Delta U = W + Q$  conduit alors à :

$$W = -(Q_1 + Q_2) = -240 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Cette valeur est considérable ; elle permet d'avoir une circulation d'eau dans la machine thermique de forte puissance (1 MW par exemple) réalisable avec les moyens technologiques du XIX<sup>e</sup> siècle.

3) Le rendement est alors  $\rho = -W/Q_1 \approx 0,10$ .

La valeur maximale du rendement est :

$$\rho_{\max} = 1 - T_2/T_1 \approx 0,21.$$

Cette machine est donc largement perfectible.

## 1.2. Machine frigorifique

### 1.2.1. But d'une machine frigorifique

Le principe de la machine frigorifique est d'utiliser un travail mécanique pour refroidir un système. Elle est basée sur un principe voisin de la machine thermique mais utilise un fluide différent de l'eau car sa température de changement d'état sous pression atmosphérique doit être de l'ordre de grandeur de la température du système à refroidir.

Historiquement le premier fluide utilisé fut l'ammoniac. Comme il est toxique et explosif en présence d'air, il a été remplacé par les chlorofluorocarbures (maintenant interdits) et les fluorocarbures.

### 1.2.2. Principe

Intéressons-nous au principe de cette machine thermique (doc. 8).

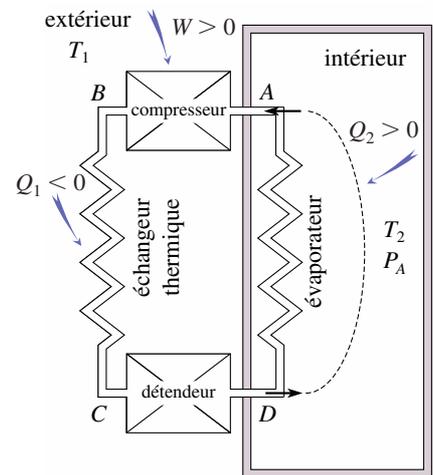
Soient  $T_1$  la température extérieure et  $T_2$  la température du corps refroidi.

- Un fluide est comprimé par une pompe de façon pratiquement adiabatique. Cette compression augmente la température du fluide.
- Il est donc refroidi dans un échangeur avec une source chaude à la température  $T_1$  inférieure à sa température en sortie de compresseur. Ses caractéristiques sont telles qu'à température  $T_1$  et sous la pression en sortie de compresseur il est liquide.
- Il traverse ensuite un détendeur (détente de type Joule-Thomson) où il se vaporise. Sa température en sortie de détendeur est inférieure à  $T_2$ .
- Il traverse enfin un deuxième échangeur (évaporateur) en contact avec le corps à refroidir où il reçoit de la chaleur de la part de celui-ci.

### 1.2.3. Efficacité

Remarquons que ce dispositif fonctionne aussi entre deux sources : une source chaude à laquelle il cède de la chaleur  $Q_1 < 0$  et une source froide à laquelle il en prend  $Q_2 > 0$ . En revanche, il reçoit un travail de la part du compresseur  $W > 0$ . De même que l'on définit un rendement pour une machine thermique, on définit une efficacité pour une machine frigorifique : la grandeur qui a un coût est le travail  $W$  fourni au compresseur, la grandeur utile est la chaleur  $Q_2$  reçue de la part de la source froide.

L'efficacité est donc définie par  $e_F = \frac{Q_2}{W}$ . Contrairement au rendement, celle-ci peut être supérieure à 1.



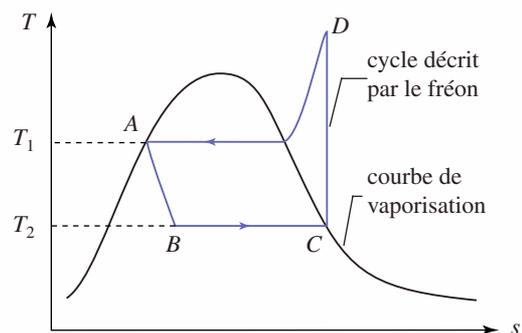
Doc. 8. Principe d'une machine frigorifique.

## Application 2

### Étude de l'efficacité d'un réfrigérateur

Le cycle décrit par un réfrigérateur au fréon est représenté sur le diagramme ( $T, s$ ) (doc. 9) :

- $AB$  : détente adiabatique isenthalpique dans le détendeur ;
- $BC$  : isotherme à la température  $T_2$  dans l'évaporateur ;
- $CD$  : isentropique dans le compresseur ;
- $DA$  : refroidissement dans l'échangeur en contact avec l'extérieur.



Doc. 9.

1) En supposant que les états du fréon sont une succession d'états d'équilibre interne sur les étapes BC et DA, quelle interprétation graphique peut-on donner aux échanges thermiques  $Q_1$  et  $Q_2$  ? Vérifier que la source froide est refroidie.

2) Quelle est la représentation graphique du travail reçu sur un cycle ?

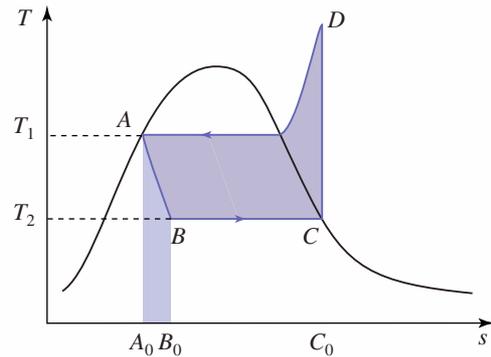
1) Les étapes DA et BC correspondent aux transferts thermiques avec les deux sources. Quand l'évolution d'un fluide est une succession d'états d'équilibre, la variation d'entropie est liée à l'échange thermique par  $\delta Q = TdS$  (cf. chapitre 5, § 3.4.).

$$\text{Soit : } Q_1 = \int_D^A T dS \text{ et } Q_2 = \int_B^C T dS.$$

Les échanges thermiques correspondent donc aux aires colorées (doc. 10) :  $Q_1$  est l'opposé de l'aire  $A_0ADC_0$  ( $S$  décroît de  $D$  à  $A$ ) colorée en {gris et blanc} et en {gris et bleu}, et  $Q_2$  est l'aire  $B_0BCC_0$  ( $S$  croît de  $B$  à  $C$ ) colorée en {gris et bleu}.

$Q_2 > 0$  donc la source froide est refroidie.

2) **Attention** : le travail n'est pas l'aire du cycle car la transformation AB n'est pas une succession



Doc. 10.

d'états d'équilibre thermodynamique interne. Il n'existe pas de relation entre l'aire située sous la portion de courbe AB et un échange énergétique.

L'utilisation du premier principe sur un cycle conduit à :

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0.$$

$W$  est donc la différence des aires soit l'aire colorée en {gris et blanc}.  $W$  est donc positif.

Pour augmenter l'efficacité de réfrigération, il faut minimiser cette aire.

## 2 Étude théorique des machines thermiques

### 2.1. Caractéristiques d'une machine thermique

Ainsi que nous venons de le voir dans les exemples précédents :

**L'intérêt d'une machine thermique est qu'elle permet une conversion d'énergie thermique en énergie mécanique et inversement.**

Les transferts d'énergie entre la machine et le milieu extérieur peuvent être de type :

- travail (compresseur de la machine frigorifique, pompe de la machine à vapeur) ;
- thermique (échangeur de la machine frigorifique, chaudière et condenseur de la machine à vapeur).

**Pour permettre un fonctionnement continu, en régime permanent, une machine thermique effectue des cycles.**

**Dans la plupart des machines, un fluide (air, eau, fréon, ...) circule entre les différents organes.**

**Les transformations, que subit le fluide, permettent les échanges énergétiques entre la machine et le milieu extérieur.**

## 2.2. Moteurs et récepteurs

Une machine thermique est un moteur si elle *fournit* du travail. Cela revient à dire que le travail total échangé par la machine au cours d'un cycle est négatif.

Par opposition, un récepteur est une machine qui *reçoit* du travail. Les récepteurs usuels sont les machines frigorifiques et les pompes à chaleur.

## 2.3. Bilan énergétique et bilan entropique d'une machine polytherme

Une machine est dite polytherme si elle échange de la chaleur avec plusieurs sources ( $n \geq 1$ ) aux températures  $T_i$ .

Considérons une machine thermique (moteur ou récepteur) qui échange en un cycle de fonctionnement :

- un travail  $W$  avec le milieu extérieur ;
- une quantité de chaleur  $Q_i$  avec une source à la température  $T_i$ .

Nous supposons de plus que les températures  $T_i$  n'évoluent pas au cours d'un cycle.

### 2.3.1. Bilan énergétique

Comme le fluide décrit un cycle, l'état final du fluide est identique à son état initial. Sa variation d'énergie interne sur un cycle est nulle  $\Delta U = 0$ .

En utilisant le premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U = W + Q \text{ avec } Q = \sum_i Q_i$$

en ne tenant pas compte des éventuelles énergies cinétiques et potentielles (le résultat final est tout de même identique dans le cas général), soit  $W + \sum_i Q_i = 0$ .

**Le bilan énergétique pour un cycle de machine thermique polytherme est :**

$$W + \sum_i Q_i = 0.$$

### 2.3.2. Bilan entropique

Le fluide décrit un cycle. La variation d'**entropie du fluide** est donc nulle sur un cycle  $\Delta S = 0$ .

Attention, ceci ne signifie pas que la transformation est réversible car il y a des échanges d'entropie avec l'extérieur. Utilisons les résultats du *chapitre 5*, § 4.

$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{échange}} + \mathcal{S}_{\text{créée}}$  où  $\mathcal{S}_{\text{échange}}$  correspond à l'échange d'entropie lors des échanges thermiques avec les sources et  $\mathcal{S}_{\text{créée}} \geq 0$  d'après le second principe.

Comme les températures des sources sont supposées constantes au cours d'un

cycle :  $\mathcal{S}_{\text{échange}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$  et  $\mathcal{S}_{\text{créée}} = \Delta S - \mathcal{S}_{\text{échange}} = -\left(\sum_i \frac{Q_i}{T_i}\right) \geq 0$ .

**Le bilan entropique sur un cycle de machine polytherme est :**

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \text{ inégalité de Clausius.}$$

L'égalité correspondant au cas idéal (donc irréalisable) de la transformation réversible.

Ainsi pour une machine ditherme (cas du § 1), on a :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

## 2.4. Machines monothermes

### 2.4.1. Définition et exemples

Une machine monotherme n'échange de la chaleur qu'avec une seule source. Un radiateur électrique est une machine réceptrice monotherme. Il reçoit du travail  $W$  sous forme électrique et le restitue par transfert thermique à la pièce qu'il doit chauffer :  $Q = -W < 0$ .

Un moteur monotherme serait intéressant. On pourrait imaginer un navire qui prenne de l'énergie à l'eau qui l'entoure, la transforme en énergie mécanique et laisse derrière lui un sillage d'eau froide, ou mieux, de glace. Nous allons voir que ce type de machine est impossible, car contraire aux principes de la thermodynamique.

### 2.4.2. Impossibilité du moteur monotherme

Considérons une machine monotherme qui, à chaque cycle, échange de la chaleur avec une source de température  $T_0$  et un travail  $W$ . Des bilans énergétique et entropique, nous obtenons :

$$Q = -W \text{ et } \frac{Q}{T_0} \leq 0.$$

$T_0$  étant strictement positive, nous en déduisons que  $W$  est positif.

**Un moteur monotherme est impossible.**

*Remarque* : On peut montrer que cette affirmation est équivalente au deuxième principe de la thermodynamique.

## 2.5. Machines dithermes

### 2.5.1. Définition et exemples

Une machine ditherme échange de la chaleur avec deux sources de températures  $T_1$  et  $T_2$ . Nous supposons  $T_1 > T_2$ , et nous désignons ces deux sources par « source chaude » ( $T_1$ ) et « source froide » ( $T_2$ ).

Les deux exemples étudiés au début de ce chapitre sont des machines dithermes : la machine à vapeur est un moteur et la machine frigorifique est un récepteur.

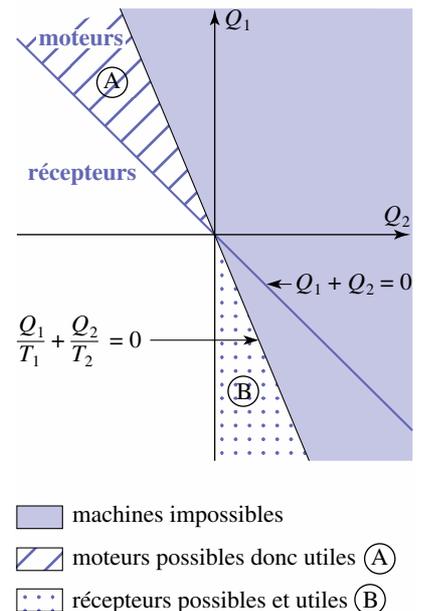
La plupart des machines usuelles sont dithermes.

### 2.5.2. Diagramme de Raveau

Les machines peuvent se classer selon plusieurs critères : moteurs et récepteurs, possibles et impossibles, utiles et inutiles. Le critère de possibilité n'est pas lié ici à des considérations techniques, mais aux principes de la thermodynamique.

D'un point de vue théorique, une machine peut être représentée par un point dans le plan de coordonnées  $(Q_1, Q_2)$ , où  $Q_1$  et  $Q_2$  représentent les échanges thermiques au cours d'un cycle respectivement avec la source chaude et avec la source froide.

Pour  $T_1$  et  $T_2$  données, l'ensemble des machines dithermes est représenté par le diagramme de Raveau (doc. 11).



Doc. 11. Diagramme de Raveau.

D'après le bilan énergétique :  $W = -Q_1 - Q_2$ .

Si la machine est un moteur,  $W < 0$ . Les moteurs sont représentés par les points situés au-dessus de la droite  $Q_1 + Q_2 = 0$ .

D'après le bilan énergétique :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Les machines *possibles* sont donc situées sous la droite :

$$Q_1 = -\frac{T_1}{T_2}Q_2, \text{ avec } \frac{T_1}{T_2} > 1, \text{ d'où la pente de cette droite.}$$

Cette droite correspond au cas limite des machines *réversibles*.

Les moteurs dithermes correspondent au secteur *A* du diagramme. Nous constatons que nécessairement, ils reçoivent de la chaleur de la source chaude ( $Q_1 > 0$ ) et en cèdent à la source froide ( $Q_2 < 0$ ). Il est impossible de convertir totalement la chaleur  $Q_1$  en travail mécanique.

Parmi les récepteurs, seuls sont utiles ceux qui permettent d'inverser le sens spontané des échanges thermiques.

Ce sont les machines frigorifiques et les pompes à chaleur, qui correspondent au secteur *B* : la source chaude reçoit de la chaleur ( $Q_1 < 0$ ) et la source froide en fournit à la machine ( $Q_2 > 0$ ).

### 2.5.3. Rendement d'un moteur ditherme

Le rendement  $\rho$  d'un moteur est le rapport entre le travail fourni par le moteur ( $-W$ ) et la chaleur reçue de la source chaude (grandeur qui représente un « coût »).

La chaleur cédée à la source froide est ici considérée comme un effet secondaire sans utilité et sans coût (*doc. 12*) :

$$\rho = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}.$$

D'après le bilan entropique :

$$\frac{Q_2}{T_1} \leq -\frac{Q_1}{T_2}, \text{ d'où } \rho \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

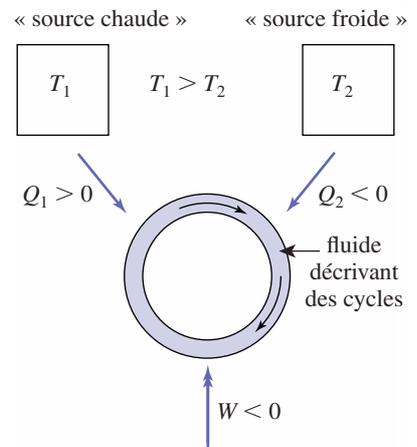
**Le rendement d'un moteur ditherme est inférieur à une valeur limite fonction de la température des sources :**

$$\rho \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

**Le rendement maximal est obtenu pour le cas limite du moteur réversible.**

Il s'agit d'une limite théorique imposée par les principes de la thermodynamique, indépendante de toute contrainte technique. Les diverses causes d'irréversibilité font que le rendement effectif d'une machine utilisant deux sources de chaleur de températures données lui est toujours inférieur.

La source froide étant donnée, le rendement maximal théorique est une fonction croissante de la température de la source chaude. Les ingénieurs du début du XIX<sup>e</sup> siècle l'ont compris empiriquement, bien avant d'en faire la théorie. Ils se sont rendu compte que le rendement augmentait avec la pression dans la chaudière, qu'elle-même, augmentait avec la température.



**Doc. 12.** Principe d'un moteur ditherme : le rendement est défini par :

$$\rho = \frac{-W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

# Application 3

## Travail maximal utilisable à partir de deux sources de capacité thermique finie

On dispose de deux récipients calorifugés contenant chacun une masse  $m = 1,00$  t d'eau ; l'un à la température  $T_{10} = 360$  K, l'autre à la température  $T_{20} = 280$  K.

En supposant que l'on sache construire un moteur qui fonctionne avec ces deux sources, quel est le travail maximal que l'on peut en espérer récupérer ?

Donnée : la capacité thermique  $c_p$  de l'eau est de  $4,18$  kJ · kg<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>.

Ce dispositif n'est pas rigoureusement une machine ditherme, puisque la température des sources varie au cours du temps. On peut cependant supposer que les échanges énergétiques sur un cycle sont suffisamment petits pour que cette variation soit négligeable sur la durée d'un cycle de la machine.

Soit  $T_1$  et  $T_2$  les températures (variables) des deux sources. Le travail maximal est obtenu pour un moteur réversible, donc pour un cycle :

$$\delta Q_2 = -\delta Q_1 \frac{T_1}{T_2}.$$

Nous pouvons, avec cette relation, déterminer les températures finales, puis  $W$  par un bilan énergétique.

Sur un cycle,  $\delta Q_1$  est la chaleur cédée par la source chaude,  $T_1$  varie alors de :

$$dT_1 = -\frac{\delta Q_1}{mc_p}.$$

Or  $\delta Q_2 = -\delta Q_1 \frac{T_1}{T_2}$  et  $T_2$  varie de :

$$dT_2 = \frac{T_1 \delta Q_1}{T_2 mc_p}.$$

En éliminant  $\delta Q_1$  nous obtenons une équation différentielle :

$$\frac{dT_2}{T_2} = -\frac{dT_1}{T_1}.$$

La solution qui tient compte des conditions initiales est :

$$T_1 T_2 = T_{10} T_{20}.$$

L'état final se caractérise par une température  $T_f$  égale pour les deux sources, soit  $T_f = \sqrt{T_{10} T_{20}}$ .

Le bilan énergétique de la machine s'écrit pour la totalité du fonctionnement :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0,$$

soit  $W = mc_p(T_f - T_{10} + T_f - T_{20})$ .

Le travail maximal que peut fournir la machine est :

$$\begin{aligned} -W &= mc_p(T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10} T_{20}}) \\ &= mc_p(\sqrt{T_{10}} - \sqrt{T_{20}})^2 > 0 \end{aligned}$$

soit  $-W = 2,1 \cdot 10^7$  J.

► Pour s'entraîner : ex 1, 2 et 5.

### 2.5.4. Machine frigorifique ditherme

Une machine frigorifique doit recevoir de la chaleur de la source froide. Elle est donc définie par  $Q_2 > 0$  (doc. 13).

Elle est associée à un point du secteur  $B$  du diagramme de Raveau (doc. 11) et nous en déduisons  $Q_1 < 0$  et  $W > 0$ .

Son efficacité frigorifique  $e_F$  est le rapport entre l'énergie utile et l'énergie dépensée (celle qui a un coût) :

$$e_F = \frac{Q_2}{W}.$$

La chaleur  $Q_1$  n'étant ni utile ni dépensée, elle ne figure pas dans le bilan, soit :

$$e_F = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{1}{-\frac{Q_1}{Q_2} - 1}.$$

D'après le bilan entropique :  $-\frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2}$ , soit  $e_F \leq \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}$ .

**L'efficacité d'une machine frigorifique ditherme est limitée par une valeur qui dépend de la température des sources :**

$$e_F \leq \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}$$

**L'efficacité est maximale pour le cas limite de la machine réversible.**

La source chaude étant donnée (milieu extérieur pour la plupart des cas), l'efficacité maximale théorique est une fonction croissante de la température de la source froide. Elle tend vers 0 lorsque  $T_2$  tend vers 0. Les principes de la thermodynamique interdisent donc d'accéder à la température de 0 K. En améliorant les techniques d'obtention des basses températures, on ne peut que s'en rapprocher de plus en plus.

Contrairement au rendement d'un moteur, l'efficacité peut être supérieure à 1. Ce résultat correspond bien à celui que nous avons trouvé dans le cas de la machine à air.

### 2.5.5. Pompe à chaleur ditherme

Une pompe à chaleur est une machine destinée à fournir de la chaleur à la source chaude. Une machine frigorifique peut être considérée comme une pompe à chaleur si l'utilisateur se place du point de vue de la source chaude (doc. 14).

Si  $Q_2$  est positive, la chaleur reçue par la source chaude est supérieure au travail  $W$  fourni par l'utilisateur. La chaleur  $Q_2$  étant généralement gratuite (air extérieur ou lac, par exemple), il s'en suit une moindre consommation d'énergie pour le chauffage.

L'efficacité thermique  $e_T$  est égale au rapport entre l'énergie utile  $-Q_1$  et l'énergie dépensée  $W$  :

$$e_T = \frac{-Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

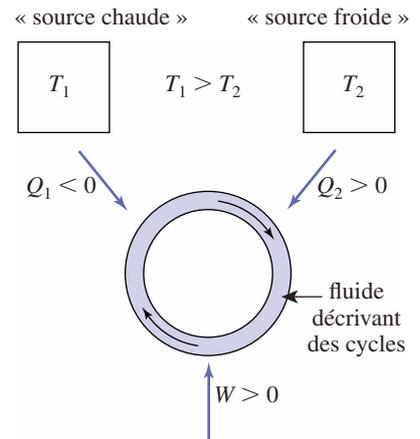
D'après le bilan entropique :

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq -\frac{T_2}{T_1}, \text{ soit } e_T \leq \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

**L'efficacité (ou coefficient d'effet thermique) d'une pompe à chaleur ditherme est limitée par une valeur qui dépend de la température des sources :**

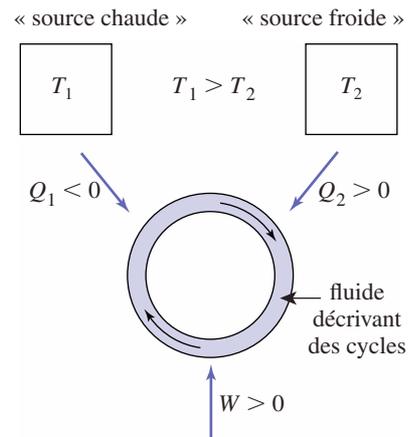
$$e_T \leq \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

**L'égalité correspond au cas de la machine réversible.**



**Doc. 13.** Principe d'une machine frigorifique ditherme : son efficacité frigorifique est définie par :

$$\rho = \frac{Q_2}{W} < \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}$$



**Doc. 14.** Principe d'une pompe à chaleur ditherme. L'efficacité thermique est définie par :

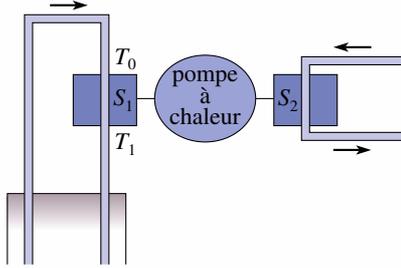
$$e_T = \frac{-Q_1}{W} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

# Application 4

## Chauffage géothermique

On utilise de l'eau chaude issue d'une nappe souterraine pour le chauffage urbain. Le transfert d'énergie vers le circuit de chauffage s'effectue par une pompe à chaleur.

On modélise ainsi le procédé (doc. 15) :



**Doc. 15.** Principe d'un chauffage urbain géothermique.

L'eau est puisée à une température  $T_0 = 70\text{ °C}$ . Elle passe au contact d'un système ( $S_1$ ) de température constante  $T_1 = 40\text{ °C}$ , inférieure à  $T_0$ , auquel elle cède de l'énergie par transfert thermique. Elle est ensuite réinjectée dans le sol à une température que nous supposons égale à  $T_1$ .

Le système ( $S_1$ ) sert de source froide à une pompe à chaleur. La source chaude est un système ( $S_2$ ) de température  $T_2 = 70\text{ °C}$  constante ; l'eau qui alimente les radiateurs se réchauffe au contact de ( $S_2$ ).

L'efficacité thermique est égale à 50 % de l'efficacité maximale.

Déterminer, pour un joule transféré au circuit de chauffage, la masse d'eau pompée et le travail fourni à la pompe à chaleur.

Donnée : la capacité thermique de l'eau  $c_p$  est de  $4,18\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Attention** : dans cet exercice, les indices des « source froide » et « source chaude » ont été inversés !

L'efficacité thermique vaut :

$$e_T = 0,5 \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} = \frac{0,5 \times 343}{30} = 5,7.$$

**Remarque** : Bien faire attention à toujours convertir les températures en kelvin.

Pour  $-Q_2 = 1\text{ J}$  cédé au circuit de chauffage, le travail du moteur, qui fait fonctionner la pompe à chaleur, est égal à :

$$W = \frac{-Q_2}{e_T} = 0,17\text{ J}.$$

Par différence, l'énergie prélevée à la source froide, donc à l'eau chaude, est égale à  $Q_1 = 0,83\text{ J}$ .

Si  $m$  est la masse d'eau utilisée pour transférer  $1\text{ J}$  :

$$Q_1 = mc_p(T_0 - T_1) = 0,83\text{ J},$$

soit :  $m = 6,5 \cdot 10^{-6}\text{ kg}$ .

## 2.5.6. Cycle de Carnot

Un cycle ditherme réversible est appelé cycle de Carnot.

Lors d'un échange thermique, une différence de température entre le système et la source implique l'irréversibilité des échanges thermiques.

Les échanges thermiques avec les sources ont donc lieu sur des isothermes à la température des sources

En l'absence d'échange thermique (évolution adiabatique), une évolution réversible est isentropique. En effet  $\mathcal{S}_{\text{échange}} = 0$ , donc  $\Delta S = \mathcal{S}_{\text{créée}} = 0$ .

Lorsqu'il n'est pas au contact des sources, le système doit être en évolution isentropique.

**Un cycle ditherme réversible, ou cycle de Carnot, doit être constitué par deux isothermes reliés par deux isentropiques.**

Bien que de tels cycles atteignent les limites de performances théoriques  $\rho_{\text{max}}$ ,  $e_{\text{Fmax}}$  et  $e_{\text{Tmax}}$ , les machines correspondantes sont difficiles à mettre en œuvre techniquement.

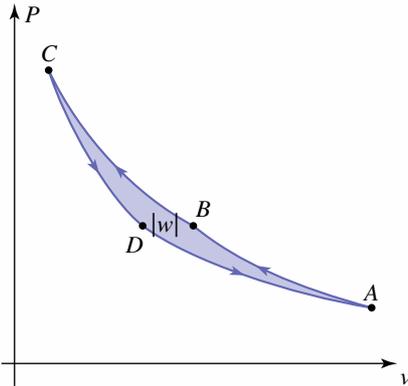
C'est pourquoi les machines thermiques usuelles fonctionnent suivant des cycles différents (cf. § 1.1.2. et exercices).

## 3 Représentation du cycle d'une machine thermique

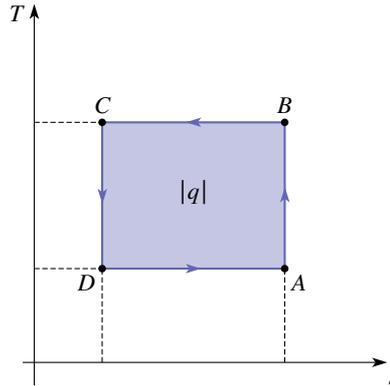
### 3.1. Diagramme de Clapeyron

Le diagramme en coordonnées  $(P, v)$  est la représentation la plus naturelle du cycle, car les deux grandeurs sont directement mesurables.

L'aire du cycle représente la valeur absolue du travail. Le cycle est moteur s'il est décrit dans le sens horaire, et récepteur dans le cas contraire. Le document 16 représente un cycle de Carnot pour un gaz parfait.



**Doc. 16.** Cycle de Carnot d'un gaz parfait. Le cycle représenté est récepteur.  $AB$  et  $CD$  : isentropiques ;  $BC$  et  $DA$  : isothermes.



**Doc. 17.** Cycle de Carnot (récepteur).

### 3.2. Diagramme entropique

Le diagramme entropique, en coordonnées  $(T, s)$ , permet de représenter les échanges de chaleur, lorsque l'évolution du fluide est supposée réversible.

Les compressions et les détentes étant souvent modélisées par des isentropiques, celles-ci sont simplement représentables par des segments verticaux.

L'aire du cycle représente la valeur absolue de l'échange thermique total. Le cycle est moteur s'il est décrit dans le sens horaire et récepteur dans le cas contraire.

Le fluide décrivant un cycle  $w + q = 0$ , les aires du cycle sont identiques dans un diagramme en coordonnées  $(P, v)$  ou en coordonnées  $(T, s)$ .

Un cycle de Carnot est représenté par un rectangle (*doc. 17*).

## 4 Moteurs à combustion interne

### 4.1. Cycle d'un moteur à combustion interne

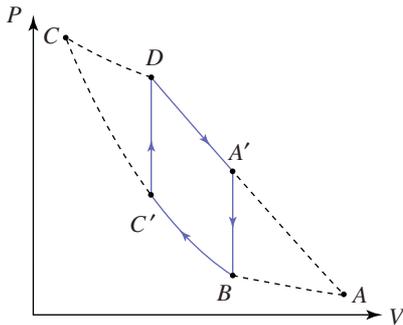
Pour la réalisation des moteurs thermiques, une idée naturelle consiste à utiliser le cycle de Carnot qui est le cycle ditherme à rendement maximal (*cf. § 2.5.6*). Mais la présence, dans ce cycle, des deux isothermes implique des écarts de température très faibles durant des transferts de chaleur qui seraient, dès lors, très lents. Cette particularité rend très difficile la réalisation

de ce type de moteur et pénalise aussi fortement leur puissance. Dans la pratique, cette double difficulté est contournée :

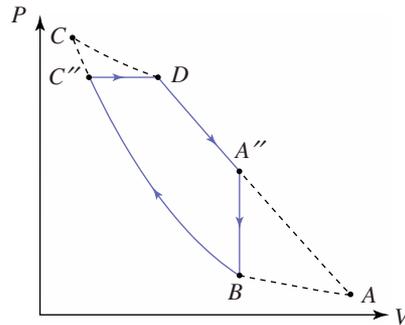
- en réalisant ainsi un *moteur à combustion interne* dans lequel le mélange détonant air-carburant est immédiatement chauffé par sa combustion ;
- en utilisant un cycle dérivé du cycle de Carnot par *élimination des deux isothermes*.

Deux possibilités se présentent alors selon que la combustion du mélange détonant s'effectue à volume constant ou à pression constante.

- À volume constant, nous obtenons le cycle  $A'BC'D$  de *Beau de Rochas* (1815-1890) des moteurs à explosion à essence (*doc. 18a et b*) ;



Doc. 18. Cycle de Beau de Rochas.

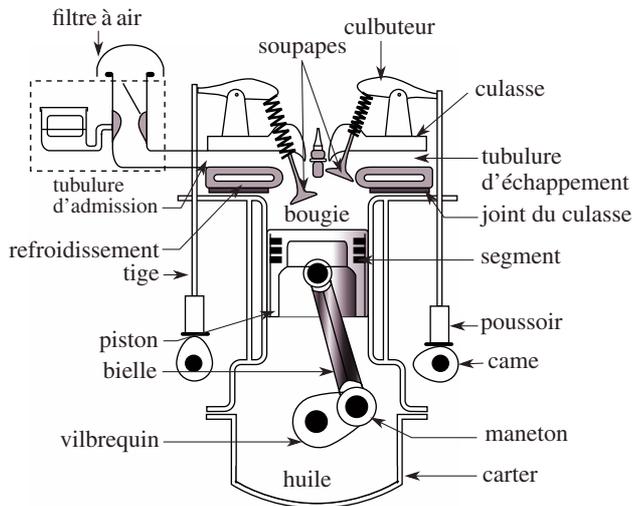


Doc. 19. Cycle de Diesel.

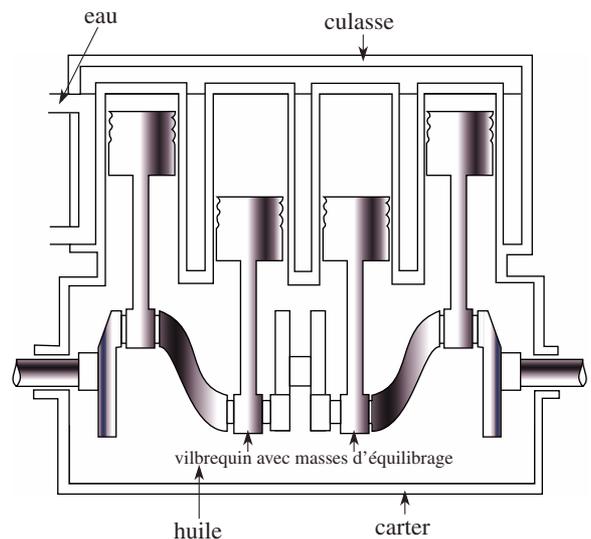
**Rudolph Diesel (1815-1913) inventa le premier moteur à combustible lourd. La différence fondamentale avec le moteur à essence est qu'il ne possède pas de bougies pour enflammer le carburant.**

## 4.2. Cycle de Beau de Rochas

Examinons la mise en œuvre d'un cycle de Beau de Rochas au niveau d'un cylindre de moteur à essence qui en comporte, généralement, quatre. Grâce à la forme du vilebrequin, tous les cylindres parcourent le même cycle avec un décalage temporel constant les uns par rapport aux autres (*doc. 20a et b*).



Doc. 20a. Cylindre d'un moteur à essence.



Doc. 20b. Coupe d'un moteur à essence à quatre cylindres.

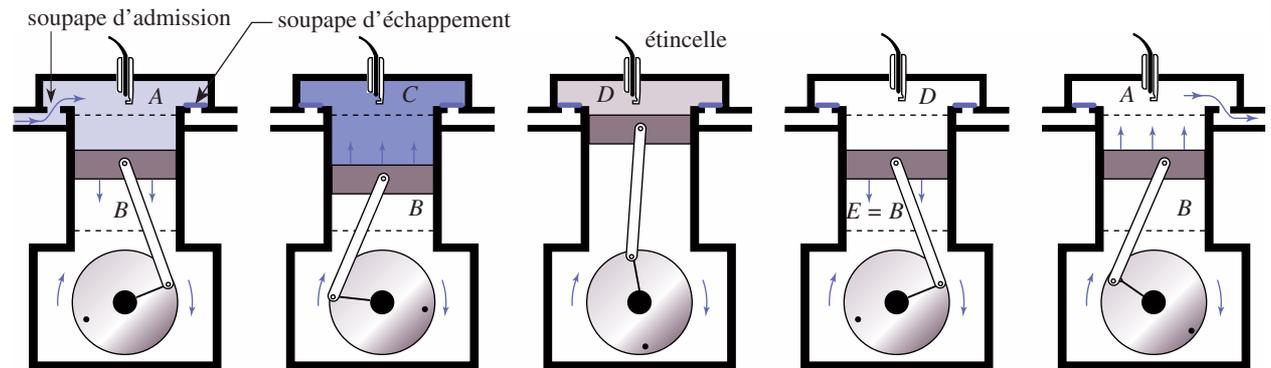
Le cycle d'un cylindre est parcouru en quatre temps et nécessite deux tours de vilebrequin :

**1<sup>er</sup> temps : admission.** La soupape d'admission s'ouvre et la soupape d'échappement est fermée. Le piston entraîné par le vilebrequin descend et aspire le mélange détonant venant du carburateur. La température du mélange est alors de l'ordre de 60 à 80 °C et sa pression de l'ordre du bar. C'est l'étape *AB* du diagramme de Watt du cylindre, donné en *document 21*, et illustré sur le *document 22* par l'étape *a*.

**2<sup>e</sup> temps : compression et combustion.** Les deux soupapes sont fermées et le piston, en remontant, comprime adiabatiquement le mélange détonant. Le volume du mélange est alors réduit de huit à dix fois son volume initial (étape *BC*). En *C*, une étincelle électrique jaillit de la bougie. La combustion du mélange détonant s'effectue, à volume constant, en une fraction de seconde. La température s'élève très rapidement entre 900 et 1 000 °C, quant à la pression elle est de l'ordre de 60 à 80 bar (étape *CD*) illustrée en 22b et c).

**3<sup>e</sup> temps : détente.** Le piston est alors repoussé violemment vers le bas, et le gaz de combustion se détend adiabatiquement (étape *DE*). Ce temps est le seul temps moteur du cycle (*doc. 22d*).

**4<sup>e</sup> temps : échappement.** La soupape d'admission restant fermée, la soupape d'échappement s'ouvre. La pression chute, à volume constant, jusqu'à une pression d'environ 1 bar (étape *EB* et *doc. 22e*). Le piston, en remontant, éjecte les gaz brûlés, à travers la soupape d'échappement, dans l'atmosphère (étape *BA*).



Doc. a. Admission.

Doc. b. Compression.

Doc. c. Combustion.

Doc. d. Détente.

Doc. e. Échappement.

**Doc. 22.** Mise en évidence des quatre temps du cycle Beau de Rochas (deux tours).

Remarquons que la nature du mélange gazeux varie au cours du cycle : de mélange combustible en début de cycle, il devient gaz de combustion en fin de cycle. En outre, le système que nous venons de décrire est un système ouvert : le mélange gazeux transite, à travers le cylindre, du carburateur où s'effectue le mélange détonant, à l'atmosphère où le gaz de combustion est perdu.

### 4.3. Rendement théorique

Pour étudier un tel système, dans le cadre de nos connaissances, nous considérerons que :

- la proportion d'azote dans le mélange gazeux est élevée et, de ce fait, son changement de nature au cours de la combustion n'en affecte qu'une faible proportion. Nous ferons donc l'hypothèse simplificatrice d'un mélange gazeux possédant, tout le long du cycle, les propriétés thermodynamiques de l'air avec un coefficient  $\gamma$  constant et égal à 1,4 ;

- le système étudié comprend non seulement le cylindre, mais encore tout son extérieur, de telle sorte que le moteur puisse être considéré comme un moteur à cycle d'air évoluant en système fermé. Nous pouvons aussi remarquer que l'étape *AB* d'admission et l'étape *BA* d'échappement ne sont que des étapes de transvasement à transfert thermique et à travail nul pour l'ensemble de ces deux étapes. En conséquence, nous pouvons aussi considérer que le mélange gazeux forme un système fermé décrivant le cycle *BCDEB* ;

- les étapes adiabatiques sont assimilées à des isentropiques.

À titre indicatif, le diagramme entropique du mélange gazeux le long du cycle *BCDEB* est donné sur le document 23.

Dans ces hypothèses, calculons le rendement théorique du moteur à essence.

Notons  $n$  et  $C_V$  respectivement la quantité de matière et la capacité molaire à volume constant de mélange gazeux décrivant un cycle. Lors de la combustion en *C*, à volume constant, le mélange gazeux reçoit la chaleur :

$$Q_1 = \Delta U_{CD} = nC_V(T_D - T_C) \quad (Q_1 > 0)$$

et lors de l'échappement *EB*, à volume constant, le mélange cède la chaleur :

$$Q_2 = \Delta U_{EB} = nC_V(T_B - T_E) \quad (Q_2 < 0).$$

Le travail échangé par cycle étant noté  $W$ , le rendement théorique de ce moteur s'écrit :

$$\rho_{\text{th}} = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{nC_V(T_B - T_E)}{nC_V(T_D - T_C)} = 1 + \frac{T_B - T_E}{T_D - T_C}.$$

L'équation des transformations isentropiques *BC* et *DE* étant  $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$ , il vient, en introduisant le taux de compression volumétrique :  $a = \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_E}{V_D}$  :

$$T_D = T_E \left( \frac{V_E}{V_D} \right)^{\gamma-1} = T_E a^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_C = T_B \left( \frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1} = T_B a^{\gamma-1}.$$

En reportant ces relations dans l'expression du rendement, nous obtenons :

$$\rho_{\text{th}} = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}}.$$

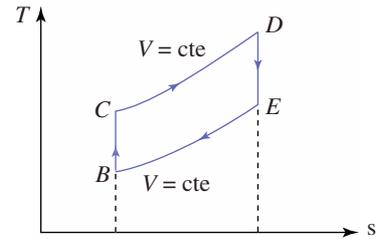
Le rendement  $\rho_{\text{th}}$  est d'autant plus élevé que le taux de compression volumétrique  $a$  est élevé. À titre d'exemple, pour  $a = 9$ , le rendement théorique s'établit à  $\rho_{\text{th}} = 0,58$ .

#### 4.4. Cycle réel du moteur à essence

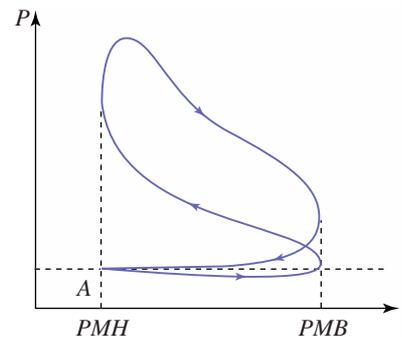
En fait, le rendement effectif du moteur à essence est beaucoup plus faible. En effet, le cycle réel de Clapeyron du mélange gazeux présente de nombreux écarts avec le cycle théorique (*doc. 24*).

- Lors de l'admission, la viscosité du mélange gazeux crée une légère dépression.
- L'explosion a lieu avant que le piston ne parvienne à son point mort haut. Cette avance à l'allumage est provoquée pour tenir compte de la durée de l'étincelle et de celle de la combustion.
- La soupape d'échappement s'ouvre avant que le piston arrive à son point mort bas afin de permettre une évacuation convenable des gaz de combustion.

Ainsi, d'une part, les deux transformations réputées isochores ne le sont pas véritablement et, d'autre part, la boucle échappement-admission est parcourue dans le sens trigonométrique, ce qui consomme du travail.



Doc. 23. Diagramme entropique.



Doc. 24. Diagramme de Clapeyron du mélange gazeux d'un moteur réel.

Par ailleurs, une partie du travail moteur est perdue dans les frottements et une autre, non négligeable, est utilisée par le moteur pour son propre fonctionnement (commande des soupapes, entraînement de l'alternateur pour l'alimentation des bougies, entraînement du ventilateur et de la pompe à eau pour le refroidissement des cylindres, etc.).

Pour un taux de compression  $a = 9$ , le rendement réel du moteur à essence est de l'ordre de  $\rho = 0,35$ .

## CQFR

## ● MACHINE THERMIQUE

• *Caractéristiques*

L'intérêt d'une machine thermique est qu'elle permet une conversion d'énergie. Pour permettre un fonctionnement continu, en régime permanent, une machine thermique effectue des cycles. Les transformations, que subit le fluide, permettent les échanges énergétiques entre la machine et le milieu extérieur.

• *Moteurs et récepteurs*

Une machine thermique est un moteur si elle *fournit* du travail. Cela revient à dire que le travail total échangé par la machine au cours d'un cycle est négatif. Par opposition, un récepteur est une machine qui *reçoit* du travail. Les récepteurs usuels sont les machines frigorifiques et les pompes à chaleur.

• *Bilans énergétique et entropique*

Le bilan énergétique pour un cycle de machine thermique polytherme est  $W + \sum_i Q_i = 0$ .

Le bilan entropique pour un cycle de machine thermique polytherme est  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ .

- Un moteur monotherme est impossible.

## ● MACHINES DITHERMES

- Le rendement d'un moteur ditherme est inférieur à une valeur limite fonction de la température des sources :

$$\rho \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Le rendement maximal est obtenu pour le cas limite du moteur réversible.

- L'efficacité d'une machine frigorifique ditherme est limitée par une valeur qui dépend de la température des sources :

$$e_F \leq \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}.$$

L'efficacité est maximale pour le cas limite de la machine réversible.

- L'efficacité (ou coefficient d'effet thermique) d'une pompe à chaleur ditherme est limitée par une valeur qui dépend de la température des sources :

$$e_T \leq \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}}.$$

L'égalité correspond au cas de la machine réversible.

• *Cycle de Carnot*

Un cycle ditherme réversible, ou cycle de Carnot, doit être constitué par deux isothermes reliées par deux isentropiques.

## Avez-vous retenu l'essentiel ?

- ✓ Comment établir l'inégalité de Clausius ?
- ✓ Que signifie le rendement  $\rho$  d'un moteur ditherme ? Pouvez-vous établir l'expression de son rendement maximal ?
- ✓ Comment définir l'efficacité  $e_F$  d'une machine frigorifique ditherme et comment établir l'expression de son efficacité maximale ?
- ✓ Mêmes questions pour une pompe à chaleur ditherme.
- ✓ Quel diagramme entropique définit un cycle de Carnot ?

## Du tac au tac (Vrai ou faux)

### 1. Le bilan énergétique pour un cycle s'écrit :

- a.  $W + \sum_i Q_i = 0$  pour une machine réelle
- b.  $W + \sum_i Q_i > 0$  pour une machine réelle
- c.  $W + Q_1 + Q_2 = 0$  pour une machine ditherme.

### 2. Pour une machine thermique réelle effectuant un cycle moteur ditherme (source chaude : indice 1, froide : indice 2) :

- a.  $Q_1 > 0$        b.  $Q_2 > 0$        c.  $-W < Q_1$
- d.  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$        e.  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$
- f. le rendement est  $\rho < \frac{T_1}{T_2} - 1$
- g. le rendement est  $\rho < 1 - \frac{T_2}{T_1}$ .

### 3. Ces machines thermiques existent (en théorie) :

- a. moteur monotherme
- b. moteur ditherme recevant de la chaleur tout à la fois de la source chaude et de la source froide

- c. moteur ditherme réversible autre que celui de Carnot
- d. machine thermique fournissant de la chaleur à la source chaude et froide
- e. machine thermique fournissant de la chaleur à la source chaude et en prenant à la source froide.

### 4. L'efficacité thermique $e_T$ maximale d'une pompe à chaleur est ( $T_1 > T_2$ ) :

- a.  $1 + \frac{T_1}{T_2}$        b.  $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$        c.  $\frac{T_1}{T_1 - T_2}$ .

### 5. L'efficacité thermique $e_F$ d'une machine frigorifique est ( $T_1 > T_2$ , $Q_i$ chaleur reçue par la machine au niveau de la source $i$ ) :

- a.  $\frac{Q_1}{W}$        b.  $-\frac{Q_2}{W}$
- c. inférieure à  $\frac{Q_2}{W}$        e. inférieure à  $\frac{T_2}{T_1 - T_2}$ .

► Solution, page 247.

# Exercices

## 1 Moteur thermique solaire

Pour alimenter une pompe destinée à pomper l'eau d'un puits, on envisage de construire une machine à vapeur qui utilise comme source chaude un capteur solaire et comme source froide l'eau titrée d'un puits.

Le capteur reçoit un flux solaire de 1 kW. On admet que la moitié de cette puissance est transférée à l'eau qui est vaporisée à la température de 60 °C.

La vapeur se détend en fournissant de la puissance mécanique à la pompe, puis passe dans le condenseur où la température est de 20 °C. À la sortie, une pompe élève la pression du liquide pour l'introduire dans la chaudière.

Le circuit est parfaitement étanche, et la vapeur d'eau est le seul gaz présent.

1) Quel est le rendement thermodynamique maximal du moteur ? Quelle puissance mécanique maximale peut-on attendre ?

2) On admet que le rendement thermodynamique est égal à 80 % du rendement maximal, et que le rendement mécanique de la pompe est de 50 %. Quel est le débit d'eau pompée, si la profondeur du puits est de 20 m ?

Donnée :  $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

3) Quelle est l'augmentation de température de l'eau pompée ?

Donnée : La capacité thermique massique  $c$  de l'eau liquide est égale à  $4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

4) Pourquoi le circuit doit-il être étanche ?

## 2 Cycle de Stirling

Un gaz, supposé parfait (avec  $C_V$  constant) décrit un cycle moteur composé de deux isothermes (source chaude de température  $T_1$  et source froide de température  $T_2$ ) et de deux isochores.

1) Tracer l'allure du cycle en coordonnées  $(P, v)$ .

2) Montrer que les quantités de chaleur échangées au cours des évolutions isochores sont opposées.

3) On admet que ces échanges de chaleur se font avec un régénérateur, interne à la machine, et que les seuls échanges thermiques avec l'extérieur ont lieu pendant les phases isothermes. Déterminer le rendement du cycle. Commenter le résultat.

## 3 Réfrigérateur à absorption

Un réfrigérateur à absorption est une machine frigorifique *tritherme* sans échange de travail avec l'extérieur. L'éner-

gie est fournie sous forme thermique, et à haute température  $T_0$ , à un *bouilleur*.

L'*évaporateur* est en contact thermique avec la source froide, de température  $T_2$ .

Le *condensateur* est en contact thermique avec le milieu extérieur, de température  $T_1$ .

Nous ne décrivons pas les mécanismes physiques qui permettent de faire en sorte que le fluide *reçoive* de l'énergie par transfert thermique au niveau de l'évaporateur.

Définir et calculer l'efficacité frigorifique maximale, fonction des trois températures  $T_0, T_1$  et  $T_2$ .

## 4 Régime transitoire d'un réfrigérateur

L'intérieur d'un réfrigérateur est assimilé à un système de capacité thermique  $C$  de température  $T_2$  lentement variable. Son isolation thermique étant imparfaite, il échange avec l'extérieur de température  $T_1$  une puissance thermique proportionnelle à l'écart de température :

$$\mathcal{P}_1 = G(T_1 - T_2).$$

Le moteur, qui fait fonctionner la machine frigorifique, fournit une puissance mécanique  $\mathcal{P}_m$ .

On suppose que l'efficacité frigorifique de la machine est égale à celle d'une machine réversible fonctionnant entre  $T_1$  et  $T_2$ , affectée d'un coefficient multiplicateur  $\eta$ .

1) Établir l'équation différentielle vérifiée par  $T_2(t)$ .

2) Déterminer la valeur de  $T_2$  au bout d'un temps suffisamment long.

3) Exprimer, sous la forme d'une intégrale, le temps mis pour atteindre la température  $T_{2F}$ . Calculer numériquement cette durée pour quelques valeurs de  $T_{2F}$ .

Données :  $C = 100 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $G = 10 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$  ;  $\eta = 0,5$ ,  $\mathcal{P}_m = 120 \text{ W}$  et  $T_1 = 300 \text{ K}$ .

## 5 Turbine à gaz

Le cycle d'un moteur à turbine simplifié peut se schématiser de la façon suivante.

Dans l'état A, l'air est pris dans les conditions atmosphériques  $(P_0, T_0)$ .

Il passe ensuite dans le compresseur (CP), où il subit une compression que l'on suppose isentropique.

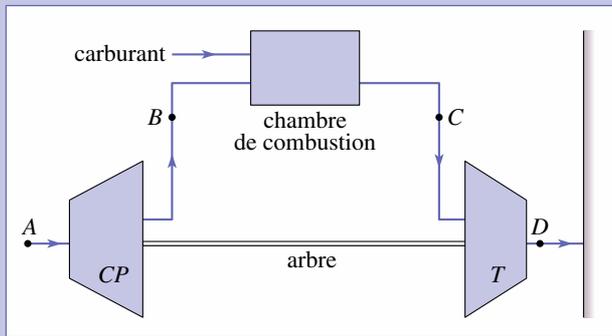
À la sortie du compresseur, il est dans l'état B ( $P_B = aP_0, T_B$ ) et entre dans la chambre de combustion, où le carburant est injecté et s'enflamme. Pour simplifier, on considère que la combustion interne est équivalente à un apport extérieur d'énergie par transfert thermique, et

# Exercices

que la composition chimique du fluide n'est pas modifiée. La combustion, isobare, amène le fluide à l'état  $C$ .

Le gaz subit dans une turbine ( $T$ ) une détente que nous supposons isentropique, jusqu'à la pression initiale  $P_0$  (état  $D$ ). Il entraîne la partie mobile de la turbine et lui fournit du travail mécanique. Le compresseur est entraîné par la turbine qui est montée sur le même arbre.

On suppose que l'énergie cinétique du gaz est négligeable dans les états  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ . L'air est assimilé à un gaz parfait, dont le rapport des capacités thermique  $\gamma$  est indépendant de la température.



- 1) Justifier l'approximation consistant à assimiler la combustion interne à un apport extérieur de chaleur.
- 2) Peut-on considérer que l'évolution du fluide est cyclique ?
- 3) Tracer le cycle du fluide, en coordonnées  $(P, v)$ , puis  $(T, s)$ .
- 4) Exprimer le rendement du moteur en fonction des températures, puis du taux de compression  $a$ .

## 6 Cycle Diesel

Une mole de gaz parfait diatomique subit les transformations *lentes* suivantes :

- état (1)  $\rightarrow$  état (2) : compresseur adiabatique ;
- état (2)  $\rightarrow$  état (3) : dilatation isobare ;
- état (3)  $\rightarrow$  état (4) : détente adiabatique ;
- état (4)  $\rightarrow$  état (1) : refroidissement isochore.

On note  $\gamma$  le rapport, supposé constant et égal à 1,4, des capacités thermiques molaires isobare et isochore du gaz.

On note  $a = \frac{V_1}{V_2}$  et  $b = \frac{V_4}{V_3}$  les rapports volumétriques des évolutions adiabatiques.

- 1) a) Déterminer les expressions littérales de  $P_2$ ,  $P_3$  et  $P_4$  en fonction de  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma$  et  $P_1$ .
- b) Faire de même avec  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_4$  en fonction de  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma$  et  $V_1$ .

On justifiera très soigneusement, pour ces deux questions, les expressions établies.

c) Compléter le *tableau* des valeurs numériques ci-dessous :

état	$P$ (bar)	$V$ (dm <sup>3</sup> )	$T$ (K)
(1)	1		300
(2)			
(3)			
(4)			

Données :  $a = 9$  ;  $b = 3$  ;  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

d) Tracer, dans les coordonnées de Clapeyron, le cycle étudié.

On prendra comme échelles : 0,5 cm/1 dm<sup>3</sup> et 0,5 cm/1 bar.

- a) Donner les expressions littérales des transferts thermiques échangés au cours des différentes transformations.
- b) Faire de même pour les travaux.
- c) Compléter le *tableau* ci-dessous :

transformation	$Q$ (J)	$W$ (J)
état (1) $\rightarrow$ état (2)	0	
état (2) $\rightarrow$ état (3)		
état (3) $\rightarrow$ état (4)	0	
état (4) $\rightarrow$ état (1)		

d) Vérifier, aux approximations d'applications numériques près, le bilan énergétique du cycle.

3) a) Proposer une expression du rendement  $r$ , d'un moteur fonctionnant suivant ce cycle, en fonction des travaux et transferts thermiques échangés.

Faire l'application numérique avec les résultats du 2).

b) Donner l'expression de ce rendement en fonction de  $a$ ,  $b$  et  $\gamma$ .

Vérifier l'application numérique précédente avec les données du texte.

## 7 Moteur ditherme

On dispose de deux récipients calorifugés contenant chacun une masse  $m = 10^3 \text{ kg}$  d'eau liquide. L'un est à la température  $T_{10} = 360 \text{ K}$ , l'autre à la température  $T_{20} = 280 \text{ K}$ . Chacun de ces récipients sert de « pseudo-source » à un moteur thermique.

Au cours d'un cycle de la machine, la variation de température de l'eau des récipients est supposée négligeable.

Déterminer le travail maximal que l'on peut espérer retirer de ce dispositif.

Donnée : chaleur massique de l'eau liquide :  
 $c_\ell = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## 8 Cycle de Brayton

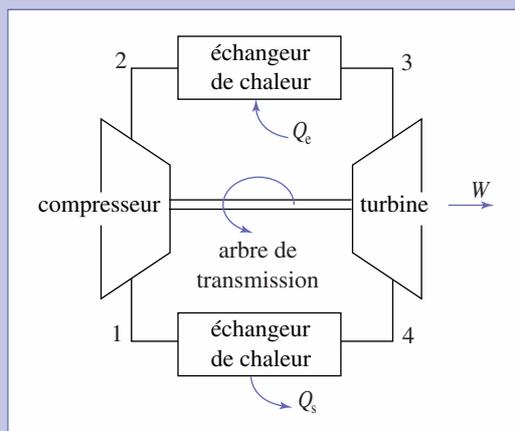
Dans tout le problème, le gaz subissant les différentes transformations est assimilé à de l'air considéré comme un gaz parfait. Le rapport  $\gamma$  des chaleurs massiques sera pris constant et égal à 1,4.

Les transformations seront toutes considérées comme réversibles.

On se propose d'étudier un dispositif de turbine à gaz fonctionnant suivant un cycle de Brayton.

Il s'agit d'un cycle moteur.

Le schéma de principe du système est représenté ci-dessous. Les grandeurs échangées sont algébrisées selon les conventions habituelles par rapport au système.



Les différentes transformations sont les suivantes :

- 1  $\rightarrow$  2 : compression isentropique dans le compresseur ;
- 2  $\rightarrow$  3 : apport de chaleur ( $Q_c$ ) à pression constante ;
- 3  $\rightarrow$  4 : détente isentropique dans la turbine ;
- 4  $\rightarrow$  1 : dégagement de chaleur ( $Q_s$ ) à pression constante.

1) Calculer l'entropie d'une mole de gaz parfait en variables  $T, P$ . On note  $S_0$  l'entropie d'une mole de gaz parfait à la température  $T_0$  sous la pression  $P_0$ .

2) Représenter le cycle :

- a) dans le diagramme de Clapeyron ;
- b) dans le diagramme entropique,  $T = f(S)$ .

3) a) Définir le rendement  $\eta$  du cycle.

b) Calculer ce rendement en fonction de  $\gamma$  et du rapport des pressions  $r = \frac{P_2}{P_1}$ .

c) Tracer l'allure de la courbe représentative de  $\eta = f(r)$ . Commenter son allure.

4) a) En quel point du cycle la température est-elle maximale ?

b) Les températures maximale et minimale atteintes au cours du cycle étant respectivement  $T_{\max} = 1\,000 \text{ K}$  et  $T_{\min} = 300 \text{ K}$ , déterminer la valeur de  $r$  rendant maximal le travail fourni par le système. Calculer alors  $\eta$ .

Donnée :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 9 Congélation d'une masse d'eau

Une masse  $m = 1 \text{ kg}$  d'eau liquide, à la température initiale  $t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , est placée dans un congélateur. Après un certain temps, l'eau est sortie du congélateur sous forme de glace à la température  $t_2 = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

On assimile le congélateur à une machine thermique idéale effectuant des cycles réversibles entre le milieu extérieur de température constante  $t_c = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  et l'intérieur du congélateur « réduit » à la seule masse  $m$  d'eau. Au cours d'un cycle, le fluide frigorigère n'effectue des transferts thermiques qu'avec le milieu extérieur (la source chaude) et l'eau (la source froide).

Données

capacité thermique massique de l'eau liquide	$c_\ell = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
capacité thermique massique de la glace	$c_g = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
enthalpie massique de fusion de la glace à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ (à la pression atmosphérique)	$L = 334 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
puissance électrique du moteur	$P = 50 \text{ W}$

On supposera que le moteur restitue intégralement, sous forme mécanique, l'énergie électrique qu'il reçoit.

On notera qu'à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  correspond  $T_0 = 273 \text{ K}$ .

1) Faire un schéma symbolique du dispositif (sources et fluide frigorigère) en représentant de façon claire :

- les échanges thermiques  $Q_1$  entre l'eau et le fluide frigorigère ;
- les échanges thermiques  $Q_2$  entre le milieu extérieur et le fluide frigorigère ;
- le travail d'origine électrique  $W$  reçu par le fluide frigorigère.

2) Exprimer  $Q_1$  en fonction des données. Faire l'application numérique.

# Exercices

3) Établir, en le justifiant brièvement, un bilan énergétique.

4) Établir, en le justifiant brièvement, un bilan entropique. En déduire la valeur de  $Q_2$ . Faire l'application numérique.

En déduire la durée  $\tau$  pendant laquelle l'eau est restée dans le congélateur. Faire l'application numérique en exprimant  $\tau$  en minutes.

10

## Étude thermodynamique d'un complexe piscine-patinoire

Données : chaleur massique de l'eau liquide :

$$c_1 = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

chaleur massique de la glace :

$$c_2 = 2,09 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

chaleur latente de fusion de la glace sous la pression atmosphérique :  $L = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Lors du fonctionnement, en régime stationnaire, d'une installation sportive (complexe piscine-patinoire) :

- la masse d'eau  $m_1 = 2,0 \cdot 10^6 \text{ kg}$  de la piscine est à la température uniforme  $T_1 = 300,00 \text{ K}$  ;
- la masse d'eau  $m_2 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ kg}$  de la patinoire est à la température uniforme  $T_2 = 263,00 \text{ K}$ .

On admettra que, sous la pression atmosphérique, le changement d'état eau liquide-glace se fait à une température  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ .

### A. Préliminaire

Déterminer les capacités calorifiques  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C'_2$  des masses d'eau de la piscine ( $C_1$ ), de l'eau sous phase liquide de la patinoire ( $C_2$ ) et de l'eau, sous phase solide, de la patinoire ( $C'_2$ ).

A.N. : Calculer  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C'_2$ .

### B. Mise en température de la glace de la patinoire et de l'eau de la piscine

On considère une pompe à chaleur fonctionnant de manière réversible avec, comme source froide, l'eau de la patinoire et comme source chaude l'eau de la piscine. À l'instant initial (qu'on choisira comme origine des dates) les deux masses d'eau (liquide) sont à la même température  $T_i$ .

### 1) Évolution des températures lorsque les deux masses d'eau restent liquide

À la date  $t$ , l'eau de la piscine est à la température  $T_1(t)$  et celle de la patinoire à  $T_2(t)$ .

a) Établir l'équation différentielle qui lie  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$ .

b) Intégrer cette équation entre l'instant initial et l'instant de date  $t$ .

c) Exprimer, en fonction de  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $T_i$  et  $T_0$ , la température  $T_3$  de l'eau de la piscine lorsque la température de l'eau liquide de la patinoire est  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ . Exprimer en fonction de  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $T_i$ ,  $T_0$ , et  $T_3$ , le travail,  $W_1$ , échangé par le fluide circulant dans la pompe à chaleur avec le milieu extérieur. Préciser le sens de l'échange.

A.N. : Calculer  $T_3$  et  $W_1$ .

Donnée :  $T_i = 280,00 \text{ K}$ .

### 2) Évolution des températures lorsque l'eau de la patinoire se transforme en glace

Exprimer, en fonction de  $C_1$ ,  $T_0$ ,  $T_3$ ,  $L$  et  $m_2$ , la température  $T_4$  de l'eau de la piscine lorsque toute l'eau de la patinoire est sous forme de glace à  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ . Exprimer, en fonction de  $C_1$ ,  $T_4$ ,  $T_3$ ,  $m_2$  et  $L$ , le travail  $W_2$  échangé par le fluide circulant dans la pompe à chaleur avec le milieu extérieur. Préciser le sens de l'échange.

A.N. : Calculer  $T_4$  et  $W_2$ .

### 3) Évolution des températures lorsque la glace de la patinoire se refroidit

a) Exprimer, en fonction de  $C_1$ ,  $C'_2$ ,  $T_2$ ,  $T_0$  et  $T_4$ , la température  $T_5$  de l'eau de la piscine lorsque l'eau de la patinoire est sous forme de glace à  $T_2 = 263,00 \text{ K}$ .

Exprimer, en fonction de  $C_1$ ,  $C'_2$ ,  $T_4$ ,  $T_5$ ,  $T_0$  et  $T_2$ , le travail  $W_3$  échangé par le fluide circulant dans la pompe à chaleur avec le milieu extérieur. Préciser le sens de l'échange.

A.N. : Calculer  $T_5$  et  $W_3$ .

b) Exprimer, en fonction de  $C_1$ ,  $T_i$  et  $T_5$ , l'énergie  $W_4$  qu'il faut fournir à l'eau de la piscine pour élever la température par chauffage direct de  $T_i$  à  $T_5$ .

A.N. : Calculer  $W_4$ .

c) On dispose d'une puissance  $P$ , supposée constante. Au bout de quelle durée  $\tau$  la mise en température de l'ensemble sportif sera-t-elle réalisée ?

A.N. : Calculer  $\tau$  (en jours, heures et minutes) avec  $P = 200 \text{ kW}$ .

# Corrigés

Solution du tac au tac, page 242.

1. Vrai : a, c                      Faux : b
2. Vrai : a, g                      Faux : b, c, d, e, f
3. Vrai : d, e                      Faux : a, b, c
4. Vrai : c                         Faux : a, b
5. Vrai : d                         Faux : a, b, c

**1** 1) La température de la source chaude est de 60 °C, celle de la source froide 20 °C. Le rendement maximal théorique du moteur est :

$$\rho_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{et} \quad \rho_{\max} = 1 - \frac{293}{333} = 0,12.$$

Or  $\rho = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_1}$ , où  $\mathcal{P}$  est la puissance mécanique fournie à la pompe.

La puissance  $\mathcal{P}_1$  reçue du Soleil est  $\mathcal{P}_1 = \frac{1}{2} \times 1 \text{ kW} = 0,5 \text{ kW}$ .

D'où :  $\mathcal{P}_{\max} = \rho_{\max} \times \mathcal{P}_1 = 60 \text{ W}$ .

2)  $\rho = 0,8\rho_{\max}$

$\mathcal{P}_{\text{pompe}} = 0,5\mathcal{P} = 0,5\rho\mathcal{P}_1 = 24 \text{ W}$ .

Le travail nécessaire pour puiser 1 kg d'eau est :

$$W_1 = mgh = 196 \text{ J pour } 1 \text{ kg}.$$

Avec une puissance de 24 W, on pourra donc puiser  $D$  kilogrammes par seconde avec :  $D = \frac{\mathcal{P}_{\text{pompe}}}{W_1} = 0,12 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,

soit environ 7 litres par minute.

3) Soit  $\mathcal{P}_2$  la puissance échangée par la machine à vapeur avec la source froide. On a :

$$\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 - \mathcal{P} = 0; \quad \mathcal{P} = 2 \times 24 = 48 \text{ W}.$$

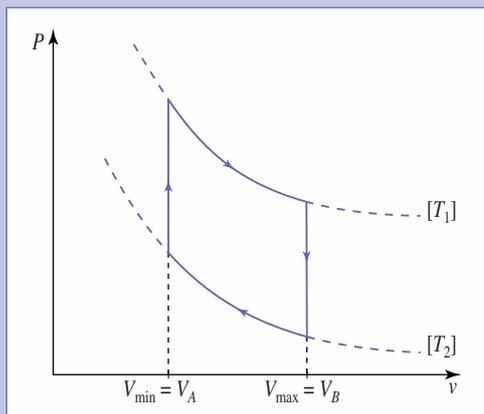
$$\mathcal{P}_2 = -0,5 \cdot 10^3 + 48 = -0,45 \text{ kW} = -450 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}.$$

En 1 seconde, il passe 0,12 kg d'eau puisée. Cette eau reçoit 450 J qui servent à élever sa température de  $\Delta T$  avec :

$$\Delta T = \frac{450}{0,12 \times 4,18 \cdot 10^3} = 0,9 \text{ K}.$$

4) Le circuit doit être étanche car les pressions sont toutes inférieures à la pression atmosphérique (l'eau se vaporise à 100 °C sous  $P_0 = 1 \text{ bar}$ ).

**2** 1)



2) Échauffement isochore :  $Q_A = C_V(T_1 - T_2)$  et volume  $V_A$ .  
Refroidissement isochore :  $Q_B = C_V(T_2 - T_1)$  et volume  $V_B > V_A$ .

3) Soit  $Q_1$  et  $Q_2$  les échanges thermiques avec les deux sources :

$$W = -(Q_1 + Q_2) \quad \text{et} \quad \rho = \frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Au cours des isothermes :  $du = 0$  (gaz parfait) donc :

$$\delta Q = -\delta W = p dV = \frac{nRT}{V} dV$$

soit :  $Q_1 = +nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$  et  $Q_2 = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ .

Nous en déduisons que le rendement est égal au rendement d'une machine réversible fonctionnant entre  $T_1$  et  $T_2$  :

$$\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Ce résultat était prévisible, puisque les échanges thermiques isochores sont internes à la machine, ce qui rend ces processus équivalents à des adiabatiques du point de vue des échanges thermiques avec le milieu extérieur. On retrouve un cycle « équivalent » au cycle de Carnot.

Ce rendement théorique est quasiment inaccessible, le régénérateur parfait étant impossible à concevoir.

**3**

L'énergie dépensée par l'utilisateur est la chaleur  $Q_0$  fournie au fluide dans le bouilleur. L'énergie utile est la chaleur  $Q_2$  prélevée à la source froide. D'où la définition de l'efficacité frigorifique :

$$e_F = \frac{Q_2}{Q_0}.$$

Bilan entropique, ou inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Bilan énergétique :  $Q_0 + Q_1 + Q_2 = 0$ .

Nous pouvons en déduire :  $e_F \leq \frac{T_2(T_0 - T_1)}{T_0(T_1 - T_2)} = e_{F\max}$ .

Nous pouvons également imaginer le raisonnement suivant : la machine frigorifique ditherme fonctionnant entre  $T_1$  et  $T_2$  est alimentée par le travail issu d'un moteur ditherme fonctionnant entre  $T_0$  et  $T_1$ . L'efficacité totale du dispositif est le produit de

l'efficacité de la machine frigorifique  $e_{F'}$  par le rendement du moteur

$$\rho = \frac{T_0 - T_1}{T_0}.$$

**4**

1) Bilan énergétique pour l'intérieur pendant une durée  $dt$  :

$$-\eta e_F \mathcal{P}_m dt + G(T_1 - T_2) dt = CdT_2, \quad \text{avec} \quad e_F = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}.$$

D'où l'équation différentielle :

$$C \frac{dT_2}{dt} = -\eta T_2 \frac{\mathcal{P}_m}{T_1 - T_2} + G(T_1 - T_2).$$

2) Le régime permanent est obtenu pour  $\frac{dT_2}{dt} = 0$ , d'où  $T_{2\text{perm}} = 260 \text{ K}$ .

# Corrigés

3) À l'instant initial, la température  $T_2$  est égale à  $T_1$ .

À un instant quelconque, posons  $u = \frac{T_2}{T_1}$ .

$$CdT_2 = -\eta T_2 \frac{\mathcal{P}_m}{T_1 - T_2} dt + G(T_1 - T_2) dt.$$

Soit :

$$du = -\eta \frac{T_2}{CT_1} \frac{\mathcal{P}_m}{T_1 - T_2} dt + \frac{G}{CT_1} (T_1 - T_2) dt.$$

$$du = -\frac{\eta}{CT_1} \mathcal{P}_m \frac{u dt}{1-u} + \frac{G}{C} (1-u) dt.$$

$$\frac{du}{-\frac{\eta \mathcal{P}_m}{CT_1} \frac{u}{1-u} + \frac{G}{C} (1-u)} = dt.$$

En intégrant, il vient :

$$t = \int_{T_1}^{T_2} \frac{du}{-\frac{\eta \mathcal{P}_m}{CT_1} \frac{u}{1-u} + \frac{G}{C} (1-u)}.$$

$T_2$ (K)	291	285	270	261	260(,1)
$t$ (s)	235	693	3 900	16 700	71 000

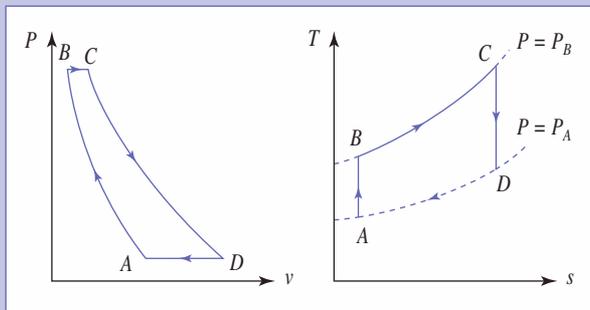
Nous retrouvons bien une température limite égale à 260 K.

5

1) L'air est constitué à 80 % de diazote, qui est inerte dans la combustion. Même si la combustion est complète, 80 % du fluide ne subit pas de modification chimique. En fait, une faible partie des autres 20 % ( $O_2$ ) est consommée (combustion incomplète et faible quantité de carburant).

2) Rigoureusement, non. Mais on peut toujours supposer que les gaz qui s'échappent sont équivalents à de l'air chaud, qui subit un refroidissement isobare au contact d'une source froide, et qui est à nouveau admis dans la machine. L'isobare  $DA$  ferme fictivement le cycle.

3)



$$4) \rho = \frac{|W_{\text{total}}|}{Q_{BC}}.$$

D'autre part, pour le cycle :

$$W_{\text{total}} + Q_{DA} + Q_{BC} = 0,$$

puisque pour les isentropiques, la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur est nulle.

Le cycle est moteur, donc  $W_{\text{total}} < 0$ .

$$\rho = \frac{-W_{\text{total}}}{Q_{BC}} = \frac{Q_{DA} + Q_{BC}}{Q_{BC}} = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}}.$$

$Q_{DA}$  et  $Q_{BC}$  sont des quantités de chaleur échangées de manière isobare. On a donc :

$$Q_{DA} = H_A - H_D = C_p(T_A - T_D).$$

$$Q_{BC} = H_C - H_B = C_p(T_C - T_B).$$

D'où :

$$\rho = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B}.$$

Pour une isentropique, la pression et la température sont liées par la relation

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cte}.$$

On a donc :

$$T_A P_A^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_B P_B^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

soit :

$$\frac{T_B}{T_A} = a^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Et :

$$T_C P_C^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_D P_D^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

soit :

$$\frac{T_C}{T_D} = a^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

$$\rho = 1 + \frac{T_A - T_C a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_C - T_A a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} = 1 - a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

6

1) a) On étudie la mole de gaz parfait diatomique.

Les transformations (1) et (3) sont lentes et adiabatiques ; on peut utiliser, puisque le gaz est parfait et d'atmicité constante, la loi de Laplace établie précédemment.

•  $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ , soit  $P_2 = a^\gamma P_1$ . (1)

• La transformation (2) étant isobare,  $P_2 = P_3$  et en utilisant (1), il vient  $P_3 = a^\gamma P_1$ .

• Enfin  $P_3 V_3^\gamma = P_4 V_4^\gamma$  et  $V_3 = \frac{V_4}{b} = \frac{V_1}{b}$ , car la transformation (4) est isochore.

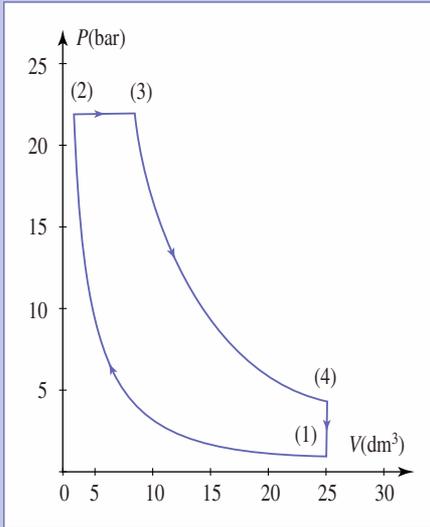
Ainsi  $P_4 = \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma P_1$ .

b)  $V_2 = \frac{V_1}{a}$ ;  $V_3 = \frac{V_1}{b}$ ;  $V_4 = V_1$ .

c)

état	$P$ (bar)	$V$ (dm <sup>3</sup> )	$T$ (K)
(1)	1	24,9	300
(2)	21,7	2,8	723
(3)	21,7	8,3	2 169
(4)	4,7	24,9	1 397

d) Le cycle est parcouru dans le sens horaire : c'est un moteur.



2) a) • (1) → (2)  $Q_{12} = 0$ , la transformation est adiabatique.

• (2) → (3) : pour une évolution isobare  $Q = Q_p = \Delta H$ . Or, pour un

G.P.,  $dH = nC_{p,m}dT = n\frac{R\gamma}{\gamma-1}dT$ , soit ici  $Q_{23} = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T_3 - T_2)$

puisque  $\gamma$  est constant.

• (3) → (4) :  $Q_{34} = 0$ , la transformation est adiabatique.

• (4) → (1) : pour une évolution isochore  $Q = Q_v = \Delta U$ , avec

$$dU_{G.P.} = nC_{v,m}dT = n\frac{R}{\gamma-1}dT.$$

Ici,  $\Delta U_{41} = Q_{41} = \frac{R}{\gamma-1}(T_1 - T_4)$ .

b) • (1) → (2).

Puisque  $Q_{12} = 0$ ,  $W_{12} = \Delta U_{12} = \frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$ .

• (2) → (3) :  $W_{23} = \Delta U_{23} - Q_{23} = \Delta U_{23} - \Delta H_{23}$   
 $= -\Delta(PV)_{23} = -R(T_3 - T_2)$ .

• (3) → (4)

Puisque  $Q_{34} = 0$ ,  $W_{34} = \Delta U_{34} = \frac{R}{\gamma-1}(T_4 - T_3)$ .

• (4) → (1) :  $W_{41} = 0$ , la transformation est isochore et le seul travail considéré est un travail de forces de pression.

c)

transformation	Q (J)	W (J)
état (1) → état (2)	0	$8,8 \cdot 10^3$
état (2) → état (3)	$42,1 \cdot 10^3$	$-12,0 \cdot 10^3$
état (3) → état (4)	0	$-16,1 \cdot 10^3$
état (4) → état (1)	$-22,8 \cdot 10^3$	0

d) Il faut vérifier qu'au cours d'un cycle  $\Delta U = 0$  puisque  $U$  est fonction d'état.

Ici  $\sum_i W_i + \sum_i Q_i = 0$ , mais un résultat numérique différent de zéro n'aurait pas été surprenant dans la mesure où chaque application numérique est donnée à 0,1 kJ près.

3) a) • L'énergie utilisable récupérée au cours d'un cycle est  $W_T = \sum_i W_i$ . Il

faut prendre en compte tous les travaux échangés, y compris  $W_{12}$  qui est positif : c'est le travail récupéré sur un cycle qui est intéressant.  $W_{12}$  fait partie du travail total.

• En revanche, seul  $Q_{23}$  correspond à une énergie dépensée par le milieu extérieur pour faire fonctionner la machine :  $Q_{41}$  est cédée au milieu extérieur.

Ainsi : 
$$r = \frac{|W_r|}{Q_{23}} = \frac{Q_{23} + Q_{41}}{Q_{23}} = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}}$$

En effet  $W_T + Q_T = \Delta U_T = 0$ . On a défini  $r$  à partir de  $|W_T|$  pour obtenir une expression positive.

L'application numérique donne  $r = 0,46$ . Bien sûr, un rendement de moteur est toujours strictement inférieur à 1.

b) En utilisant 2) a) et  $r = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}}$ , il vient :

$$r = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}$$

Or  $T_4 = \left(\frac{a}{b}\right)^\gamma T_1$ ,  $T_3 = \frac{a^\gamma}{b} T_1$  et  $T_2 = a^{\gamma-1} T_1$ . Il suffit, pour retrouver ces résultats, d'utiliser les relations du 1) a) et du 1) b).

Ainsi : 
$$r = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{a^\gamma - b^\gamma}{(a-b)(ab)^{\gamma-1}}$$

On obtient, avec les valeurs de  $a$  et  $b$  données dans le texte,  $r = 0,46$ .

## 7

Ce dispositif n'est pas rigoureusement une machine ditherme puisque la température des pseudo-sources varie au cours du temps. On peut cependant supposer que cette variation est négligeable pour la durée d'un cycle de la machine.

Soit  $T_1$  et  $T_2$  les températures (variables) des deux sources. Le travail maximal est obtenu pour un moteur réversible, dont le bilan entropique pour un cycle du moteur s'écrit :

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0.$$

Pour un transfert thermique élémentaire  $\delta Q_1$  de la source chaude vers le fluide,  $T_1$  varie de  $dT_1$  tel que :

$$\delta Q_1 = -mc_\ell dT_1,$$

et de même pour la source froide :

$$\delta Q_2 = -mc_\ell dT_2.$$

On obtient donc une équation différentielle :

$$\frac{dT_2}{T_2} = -\frac{dT_1}{T_1}.$$

La solution qui tient compte des conditions initiales est :

$$T_1 T_2 = T_{10} T_{20}.$$

# Corrigés

L'état final se caractérise par une température  $T_f$  égale pour les deux sources,

$$\text{soit } T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}}.$$

Le bilan énergétique de la machine s'écrit pour la totalité du fonctionnement :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0,$$

$$\text{soit } W = mc_\ell(T_f - T_{10} + T_f - T_{20}).$$

Le travail maximal que peut fournir la machine est :

$$|W| = -W = mc_\ell(T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10}T_{20}}) > 0$$

$$\text{soit : } |W| = 2,1 \cdot 10^7 \text{ J}.$$

**8**

**1)** Pour un système thermodynamique fermé soumis uniquement à un travail de forces de pression,  $dH = TdS + VdP$ .

Or, pour un gaz parfait :

$$V = \frac{nRT}{P} \text{ et } dH = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}dT,$$

soit pour une mole :

$$dS = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P},$$

et en intégrant :

$$S = S_0 + \frac{R\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}.$$

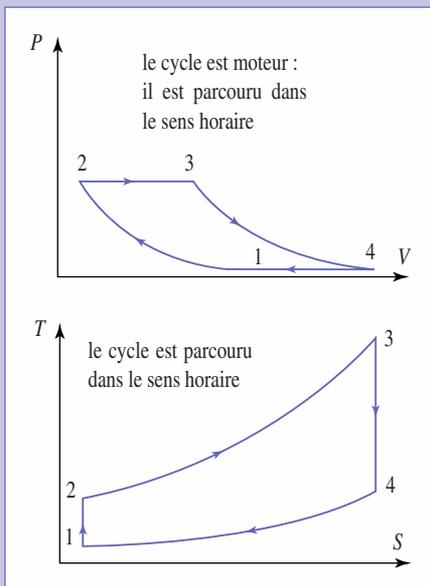
**2) a)** Dans le diagramme de Clapeyron, pour une isentropique de gaz parfait, la loi de Laplace permet d'écrire  $P = \frac{cte}{V^\gamma}$ ; une isobare est, elle, horizontale.

**b)** Dans le diagramme entropique, une isentropique est verticale et une isobare a une équation de la forme :

$$T = T_0 \exp\left[\frac{\gamma-1}{R\gamma}(S - S_0)\right].$$

Pour positionner les points, il suffit de s'intéresser à l'une quelconque des transformations : par exemple,  $1 \rightarrow 2$  est une compression isentropique : la température augmente ainsi que la pression alors que le volume diminue ; ceci permet de positionner les points 1 et 2, les autres s'en déduisent.

Les deux diagrammes ont les allures ci-dessous.



**3) a)** La dépense énergétique correspond au transfert thermique  $2 \rightarrow 3 : Q_e$ . L'évolution étant isobare, pour une mole :  $Q_e = \Delta H_{23} = c_p(T_3 - T_2)$ .

$$\text{Soit : } Q_e = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T_3 - T_2).$$

Le gain énergétique correspond au travail total récupéré par le milieu extérieur sur un cycle (soit l'aire du cycle dans le diagramme  $P(V)$  ou dans le diagramme  $T(S)$ , puisque  $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ ).

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{Q_e}.$$

**b)**  $W_{\text{rec}}$  est opposé au travail  $W$  reçu par le gaz. En appliquant le premier principe

$$W + Q_e + Q_s = 0 \text{ avec } Q_s = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T_1 - T_4), \text{ on obtient le rendement :}$$

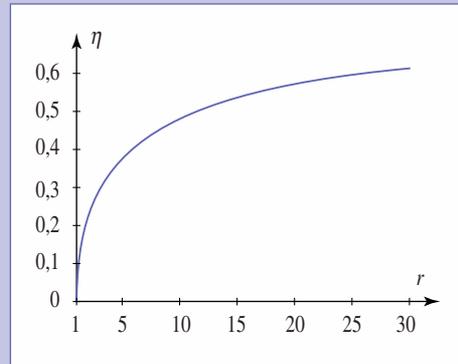
$$\eta = \frac{-W}{Q_e} = 1 + \frac{Q_s}{Q_e} = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}.$$

Il reste à exprimer les différences de températures en fonction de  $r$  : en utilisant la loi de Laplace pour les évolutions isentropiques, et en tenant compte de

$P_1 = P_4$  et  $P_2 = P_3$ , on obtient :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = r^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \text{ soit } \eta = 1 - r^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

**c)** La courbe ci-dessous représente  $\eta(r)$  pour  $r$  variant de 1 à 20 ( $r < 1$  n'a pas de sens physique puisque  $P_2 > P_1$ ).



Le rendement théorique tend très lentement vers 1 : pour une valeur de  $P_2 = 20P_1$ , il n'est encore que de 0,575.

**4) a)** Le diagramme  $T(S)$  indique que  $T_3$  est la température maximale atteinte par l'air au cours du cycle :

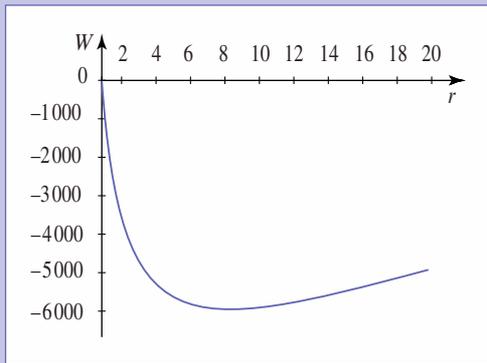
$$T_3 = 1000 \text{ K et } T_1 = 300 \text{ K}.$$

**b)** Le travail  $W$  reçu par le gaz vaut :

$$W = -Q_e - Q_s = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T_4 - T_3 + T_2 - T_1)$$

soit en utilisant les relations  $\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} = r^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$  :

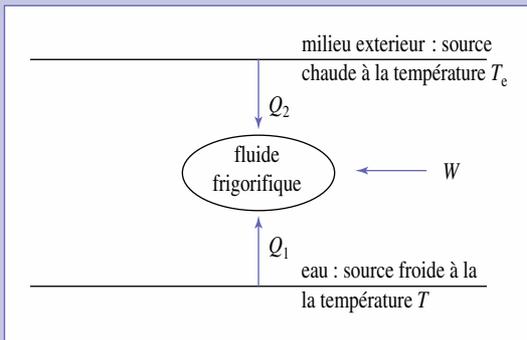
$$W = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \left[ T_3 \left( r^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right) + T_1 \left( r^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) \right].$$



La courbe tracée ci-dessus nous donne  $W(r)$  pour  $r$  variant de 1 à 20.  
 Pour  $r = 8$ ,  $W$  présente un minimum égal environ à  $-5$  kJ. Le travail fourni effectivement par le système est alors maximum.  
 En se reportant à la courbe du 3) c), on détermine  $\eta = 0,45$ .

9

1) On prendra les conventions suivantes :



2) Les transformations se faisant à la pression atmosphérique constante, on a :

$$Q_1 = -\Delta H_{\text{eau}} = -m(c_\ell(T_0 - T_1) - L + c_g(T_2 - T_0)),$$

soit : 
$$Q_1 = m(c_\ell t_1 + L - c_g T_2).$$

A.N. :  $Q_1 = 439$  kJ.

3) Le fluide frigorigère effectuant des cycles, le bilan énergétique donne :

$$\Delta U = 0 = Q_1 + Q_2 + W.$$

4) Les transformations étant réversibles, on peut écrire, pour le système isolé constitué du fluide frigorigère, de l'eau et du milieu extérieur :

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{fluide}} + \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{milieu extérieur}} = 0$$

avec :

- pour le fluide qui effectue des cycles :  $\Delta S_{\text{fluide}} = 0$  ;

- pour l'eau :  $\Delta S_{\text{eau}} = mc_\ell \ln \frac{T_0}{T_1} - m \frac{L}{T_0} + mc_g \ln \frac{T_2}{T_0}$  ;

- pour le milieu extérieur :  $\Delta S_{\text{milieu extérieur}} = -\frac{Q_2}{T_e}$  ;

d'où : 
$$Q_2 = T_e m \left( C_\ell \ln \frac{T_0}{T_1} - \frac{L}{T_0} + c_g \ln \frac{T_2}{T_0} \right).$$

A.N. :  $Q_2 = -476$  kJ.

5) Le temps  $\tau$  nécessaire à la congélation de l'eau est tel que :

$$P\tau = W = (-Q_1 - Q_2), \text{ soit } \tau = -\frac{Q_1 + Q_2}{P}.$$

A.N. :  $\tau \approx 12$  min.

10

A. Par définition des chaleurs massiques,  $C_i = m_i c_i$  :

$C_1$	$8,360 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_2$	$1,045 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
$C'_2$	$0,523 \cdot 10^9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

B. 1) a) La pompe à chaleur fonctionne entre les deux sources de températures  $T_1(t)$  et  $T_2(t)$  ; le fonctionnement étant réversible, l'application du deuxième principe au système fluide qui circule dans la pompe conduit, pour un cycle, à l'égalité de Clausius :

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0.$$

Or, chaque transfert thermique se déroule à pression extérieure constante, soit pour l'eau de la piscine,  $dH_{\text{piscine}} = -\delta Q_1$ , et d'autre part,  $dH_{\text{piscine}} = C_1 dT_1$ , et pour l'eau de la patinoire,  $dH_{\text{patinoire}} = -\delta Q_2$  et  $dH_{\text{patinoire}} = C_2 dT_2$ .

Ces deux relations donnent l'équation différentielle suivante :

$$C_1 \frac{dT_1}{T_1} + C_2 \frac{dT_2}{T_2} = 0.$$

b) L'intégration conduit à :

$$C_1 \ln \frac{T_1(t)}{T_i} + C_2 \ln \frac{T_2(t)}{T_i} = 0,$$

en tenant compte des conditions initiales.

c) Lorsque  $T_2 = T_0$  et  $T_1 = T_3$ , en remplaçant dans la relation précédente, on obtient :

$$T_3 = T_i \left( \frac{T_0}{T_i} \right)^{\frac{C_2}{C_1}}.$$

L'application numérique donne  $T_3 = 280,87$  K.

Le fluide a reçu de la part du milieu extérieur un travail  $W_1 = -[Q_1 + Q_2]$  puisque pour chaque cycle  $dU = \delta W + \delta Q_1 + \delta Q_2$  et  $dU = 0$ .

Or,  $\delta Q_1 = -C_1 dT_1$  soit,  $Q_1 = -C_1(T_3 - T_i)$  et  $Q_2 = -C_2(T_0 - T_i)$  ; en définitive :

$$W_1 = C_1(T_3 - T_i) + C_2(T_0 - T_i).$$

L'application numérique conduit à  $W_1 = 114,95$  MJ.

2) On reprend l'égalité de Clausius :

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0,$$

à partir de l'instant  $t_0$  où  $T_2 = T_0$  et  $T_1 = T_3$ .

Alors  $\delta Q_1 = -C_1 dT_1$  mais  $\delta Q_2 = dm_2 L$ , puisque le changement d'état se fait à pression constante et en considérant qu'à chaque cycle une masse  $dm_2$  d'eau liquide se transforme en solide. Soit :

$$\frac{C_1 dT_1}{T_1} - \frac{L dm_2}{T_2} = 0 ;$$

# Corrigés

l'intégration à partir de l'instant  $t_0$  conduit à :

$$T_4 = T_3 \exp\left(\frac{m_2 L}{C_1 T_0}\right).$$

L'application numérique donne  $T_4 = 291,33$  K.

Le calcul de  $W_2$  se fait par application du premier principe au fluide suivant le même calcul qu'à la question **1) c)** :

$$W_2 = C_1(T_4 - T_3) - m_2 L;$$

soit : 
$$W_2 = 3,95 \cdot 10^3 \text{ MJ}.$$

**3) a)** Pour cette partie, le raisonnement est le même qu'au **1) c)**, en remplaçant  $C_2$  par  $C_2'$  et en intégrant sur  $T_1$  entre  $T_4$  et  $T_5$  et sur  $T_2$  entre  $T_0$  et  $T_2 = 263$  K.

$$C_1 \ln\left(\frac{T_5}{T_4}\right) + C_2' \ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right) = 0,$$

soit : 
$$T_5 = T_4 \left(\frac{T_0}{T_2}\right)^{\frac{C_2'}{C_1}}; T_5 = 292,02 \text{ K}.$$

Le travail s'exprime comme au **1) c)** :

$$W_3 = C_1(T_5 - T_4) + C_2'(T_2 - T_0); W_3 = 460 \text{ MJ}.$$

**b)** Pour amener l'eau de la piscine directement de  $T_1$  à  $T_5$ , il faut fournir

$$W_4 = C_1(T_5 - T_1); \text{ soit } W_4 \approx 1,00 \cdot 10^5 \text{ MJ}.$$

**c)** Le travail total fourni au fluide est :

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3 = 4,52 \cdot 10^3 \text{ MJ};$$

cette quantité ne représente que 4,5 % de l'énergie  $W_4$  qu'il aurait fallu fournir à l'eau par chauffage direct.

**d)** La puissance étant constante,  $W_1 + W_2 + W_3 = P \tau$ ,

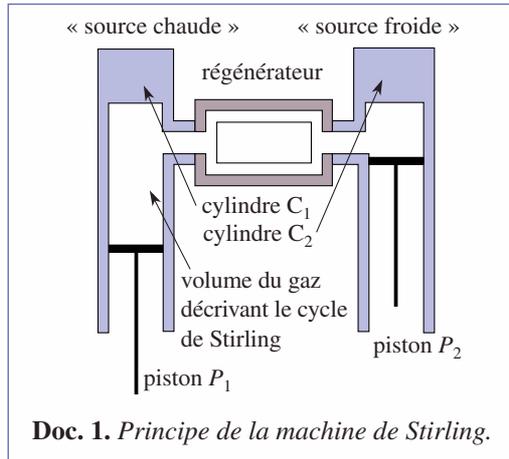
soit  $\tau = 226\,000 \text{ s} = 6 \text{ h } 17 \text{ min}.$

**Attention :** les applications numériques peuvent conduire à des valeurs très différentes selon le nombre de chiffres significatifs utilisés dans les calculs, notamment pour la valeur de  $T_3$ .

# Annexe

## Un autre cycle : la machine de Stirling

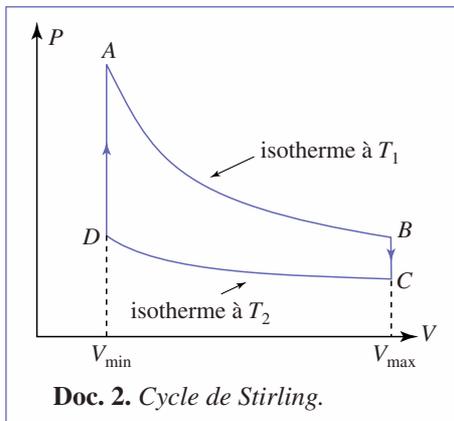
La machine de Stirling (1790-1878) est constituée de deux cylindres munis de deux pistons, reliés par un régénérateur (doc. 1).



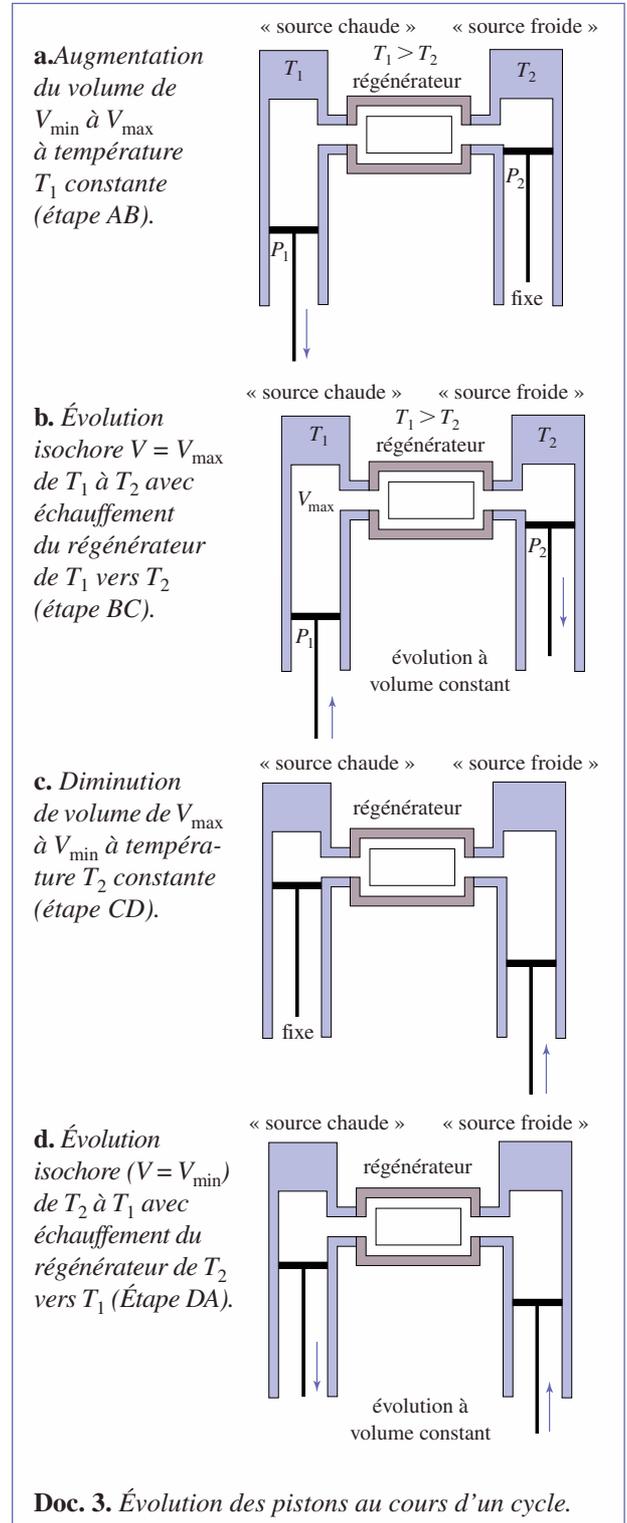
Le régénérateur est l'élément clef de cette machine : il est constitué d'une suite de chicanes métalliques ou d'un tampon de paille de fer.

Il joue le rôle d'un réservoir thermique temporaire pendant les isochores : il stocke la chaleur quand il est traversé par le gaz chaud, et la restitue un peu plus tard, quand il est traversé par le gaz froid.

Le cycle de Stirling est constitué de deux isochores et deux isothermes (doc. 2).



Pour pouvoir décrire ce cycle, les mouvements des deux pistons  $P_1$  et  $P_2$  sont les suivants (doc. 3) :

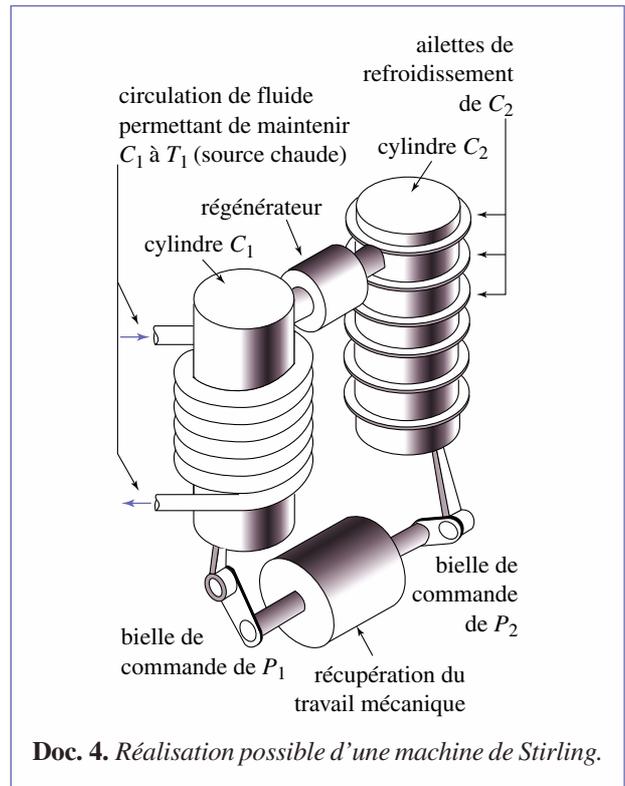


# Annexe

- *Étape AB* :  $P_1$  descend alors que  $P_2$  est fixe : la transformation est isotherme à  $T_1$  (partie « moteur » du cycle) ;
- *Étape BC* :  $P_1$  remonte et  $P_2$  descend (au cours de cette phase le volume du gaz ne varie pas, et est égal à  $V_{\max}$ ) : le gaz à  $T_1$  situé dans  $C_1$  passe dans  $C_2$ , à  $T_2$ , en traversant le régénérateur (donc en élevant sa température) ;
- *Étape CD* : alors que  $P_1$  est fixe,  $P_2$  remonte : la transformation est isotherme à  $T_2$  ;
- *Étape DA* :  $P_1$  descend et  $P_2$  remonte (au cours de cette phase le volume du gaz ne varie pas, et est égal à  $V_{\min}$ ) : le gaz à  $T_2$  situé dans  $C_2$  passe dans  $C_1$ , à  $T_1$ , en traversant le régénérateur (donc en abaissant sa température).

On voit bien le rôle du régénérateur : refroidir le gaz chaud et réchauffer le gaz froid.

Le mouvement des deux pistons ressemble beaucoup au mouvement de deux mobiles décrivant des courbes alternatives en quadrature. Il est possible de les relier ainsi pour réaliser une machine de Stirling (*doc. 4*).



**Doc. 4.** Réalisation possible d'une machine de Stirling.

# Index

## A-B

aérostats 74  
agitation moléculaire 18  
atmosphère terrestre 61  
baromètre 67  
  anéroïde 56  
  de Torricelli 67  
bilan  
  énergétique 105  
  entropique 155  
    pour un système couplé  
    avec l'extérieur 156  
    pour un système isolé 155

## C

calorie 6  
calorimètre 115  
  méthode  
    électrique 115  
    électrique en régime stationnaire 116  
  des mélanges 115  
capacité thermique  
  massique 115  
  à pression constante 107, 108  
  à volume constant 108  
causes d'irréversibilité 155  
chaleur spécifique 6  
champ  
  de pesanteur 60  
  de pression 62, 65  
changement d'état 199, 202  
chaos moléculaire 19  
chauffage géothermique 235  
coefficient  
  de compressibilité isotherme 37, 54  
  de dilatation isobare 36  
compression ou détente monotherme  
  brutale 167  
condensation 185, 196  
constante de Boltzmann 63  
corps flottant 75  
courbe de saturation 197  
covolume 31  
critère d'évolution pour un système isolé 142  
cycle  
  de Beau de Rochas 237  
  de Carnot 235  
  d'un moteur à combustion interne 236  
  réel du moteur à essence 239

## D

densité particulière 54  
détente  
  isotherme 168  
  de Joule-Gay-Lussac 110, 111, 114, 165, 168  
  de Joule-Thomson 112, 114, 165

monotherme  
  brutale 167  
  idéale 166  
  à pression extérieure constante 166  
deuxième principe de la  
  thermodynamique 141  
diagramme  
  de Clapeyron ( $P, v$ ) 196, 236  
  entropique ( $T, s$ ) 152, 236  
  ( $P, T$ ) 191  
  de Raveau 231  
  de Watt ( $P, v$ ) 226

## E

échange  
  thermique 115  
  de travail 163  
  de travail et irréversibilité 163  
échelle  
  légale de température 30  
  macroscopique 11  
  mésoscopique 12  
  moléculaire ou microscopique 10  
  d'observation 10  
  thermodynamique 11  
effet Mpemba 188  
énergie  
  cinétique 88  
  des molécules 29  
  interne 29, 33, 89, 115  
  de changement d'état 202  
  et température 29  
  potentielle interne 88  
  d'un système thermodynamique 88  
  totale 90  
enthalpie 106, 107, 115  
  de changement d'état 199, 200  
entropie 141, 143, 149, 170  
  de changement d'état 202  
  créée 156  
  d'échange 156, 157  
  et échange thermique 151, 158  
  et évolution d'un système  
    thermodynamique 145  
  du gaz parfait 145, 146  
  d'une phase condensée 149  
  statistique 168, 171  
équation d'état 15, 28, 31  
équilibre  
  d'un corps pur sous deux phases 187  
  liquide-solide 187, 188  
  thermique 14  
    d'un système homogène 28  
  thermodynamique 14  
    interne 86, 87  
équivalence travail-chaleur 8  
équivalent volumique des forces de  
  pression 58

état  
  fluide 54  
  gazeux 18  
  macroscopique d'un système 15  
  surfondu 188  
évolution  
  isentropique 147, 148  
  isotherme 148  
expérience historique de Joule 8, 93,  
  163, 164

## F

facteur de Boltzmann 63  
fluide hypercritique 190  
fonctions d'état d'un système diphasé 205  
forces intermoléculaires 18  
forces pressantes 71  
formule de  
  Callendar 195  
  Duperray 195  
  Dupré 195  
  Rankine 195  
fusion 185, 196  
  de la glace 187  
  de métaux 187

## G

gaz  
  diatomique 33  
  monoatomique 33  
  parfait 22, 30  
    monoatomique 22  
  quelconque 34  
  réel 30, 34  
  de Van der Waals 34  
grandeurs  
  intensives et extensives 15  
  thermodynamiques 15

## I

identité thermodynamique 144  
impossibilité du moteur monotherme 231  
interactions  
  dans un fluide 55  
  au niveau mésoscopique 55  
  au niveau moléculaire 55  
inversion du temps 139  
irréversibilité 138, 139, 163  
isobare 106  
isotherme de SF<sub>6</sub> 189

## L

liquéfaction 185  
loi de Laplace 148  
lois de Joule  
  première loi de Joule 115, 121  
  seconde loi de Joule 114, 115, 121

## M

machine  
ditherme 231  
frigorifique 228  
frigorifique ditherme 233  
monotherme 231  
polytherme 230  
de Stirling 253  
thermique 225-240, 229  
comportement moteur 230  
comportement récepteur 230  
à vapeur 7, 225, 227  
de Watt 225  
macroétat 169  
manomètre 67  
différentiel 67  
masse volumique 54  
milieu extérieur 86  
modèle d'atmosphère  
à gradient de température 64  
isotherme 62  
modèle de l'air 62  
monobare 106  
montgolfières 74  
moteur 230  
à combustion interne 236  
ditherme  
rendement 232  
rendement théorique 238  
thermique 225  
mouvement des molécules 22

## N-P

nombre de complexion 169, 170  
palier de  
liquéfaction 190  
vaporisation 190  
paramètres d'état 15  
parois  
athermanes 109  
diathermanes 109  
phase 185  
condensée 39, 116  
d'un corps pur 185  
gazeuse 117  
homogène 185  
point  
critique 191, 199  
triple 192  
pompe à chaleur ditherme 234

premier principe de la thermodynamique  
92, 94, 97, 110  
pour un système immobile 94  
pour un système en mouvement 95  
pression 20, 21, 26, 31  
cinétique 23, 27, 57  
effective 70  
dans un fluide 56  
interprétation microscopique 21  
moléculaire 31, 57, 58  
origine de la pression 57  
principe de calcul 25  
subie par une paroi 70  
thermodynamique 144  
principe de Nernst 171

## R

régionnement du diagramme (P, v) 197  
repérage de la température 6  
retard au changement d'état 188  
réversibilité 139  
Rudolph Diesel 237

## S

siphon 67  
solidification 185  
source idéale  
de chaleur 154  
d'énergie 154  
de travail 155  
statique des fluides 60  
équation fondamentale 60  
équilibre d'un corps plongé dans un fluide 75  
fluides au repos 56  
fluides homogènes, incompressibles et non miscibles 68  
homogènes  
compressibles 61  
incompressibles 65  
interface entre deux fluides 59  
dans un champ de pesanteur 60  
surface isobare 61  
tube en U 69  
sublimation 185, 193  
surfusion 188  
système  
diphase 204  
fermé 86  
isolé 86  
matériel 86  
ouvert 86  
thermodynamique 10

## T

tables thermodynamiques 149  
température 14  
absolue 30  
de l'atmosphère 62  
cinétique 28  
critique 190  
thermodynamique 143  
théorème  
d'Archimède 72, 74  
des moments 204  
de Pascal 68  
théories sur la chaleur 6  
thermodynamique  
chimique 9  
du non-équilibre 9  
statistique 9  
thermomètre à gaz parfait 30  
transfert  
de chaleur 94  
de quantité de mouvement 25  
thermique 92, 94, 138, 157  
interprétation 93  
de volume 138  
transformation  
adiabatique 93, 109, 110  
brutale 87, 101  
infinitésimale 156  
isochore 105  
lente 86, 98  
monobare 106  
quasi statique 99  
transition de phase 185, 199  
travail 94  
des forces de pression 98, 105  
travail élémentaire 99  
troisième principe de la thermodynamique 171

## V

vapeur  
saturante 197  
sèche 197  
sursaturante 198  
vaporisation 185  
variables d'état 15  
variation d'énergie interne 91  
vase communicant 66  
vitesse  
moyenne 19  
quadratique 19





*La collection de référence  
des classes préparatoires scientifiques*

# Thermodynamique 1<sup>re</sup> année MPSI-PCSI-PTSI

- |   |  |
|---|--|
| 1. Introduction à la thermodynamique                          | 5. Deuxième principe de la thermodynamique |
| 2. Systèmes gazeux  | 6. Étude du corps pur diphasé              |
| 3. Statique des fluides                                       | 7. Machines thermiques                     |
| 4. Premier principe de la thermodynamique<br>Bilans d'énergie |  |

**H Prépa** *le savoir-faire Hachette au service des prépas*

## MATHÉMATIQUES

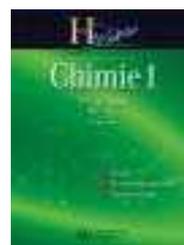
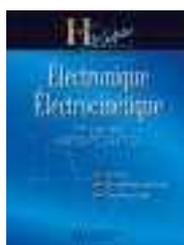
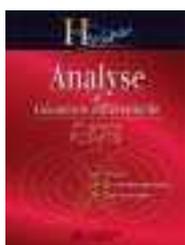
Algèbre et géométrie euclidienne MPSI  
Analyse et géométrie différentielle MPSI  
Algèbre et géométrie euclidienne PCSTI PTSI  
Analyse et géométrie différentielle PCSTI PTSI

## PHYSIQUE

Optique MPSI PCSTI PTSI  
Mécanique MPSI PCSTI PTSI  
Électromagnétisme MPSI PCSTI PTSI  
Électronique-Électrocinétique MPSI PCSTI PTSI  
Thermodynamique MPSI PCSTI PTSI

## CHIMIE

Chimie 1 PCSTI 1<sup>re</sup> période  
Chimie 2 PCSTI 2<sup>e</sup> période  
(option PC)  
Chimie MPSI PTSI  
(+ PCSTI option SI 2<sup>e</sup> période)



## **H Prépa** EXERCICES & PROBLÈMES

*Des rappels de cours et de nombreux exercices  
corrigés pour s'entraîner toute l'année  
et pour préparer les concours*

**TOUT LE PROGRAMME  
EN UN SEUL VOLUME**



[www.hachette-education.com](http://www.hachette-education.com)

ISBN : 978-2-0118-1756-3