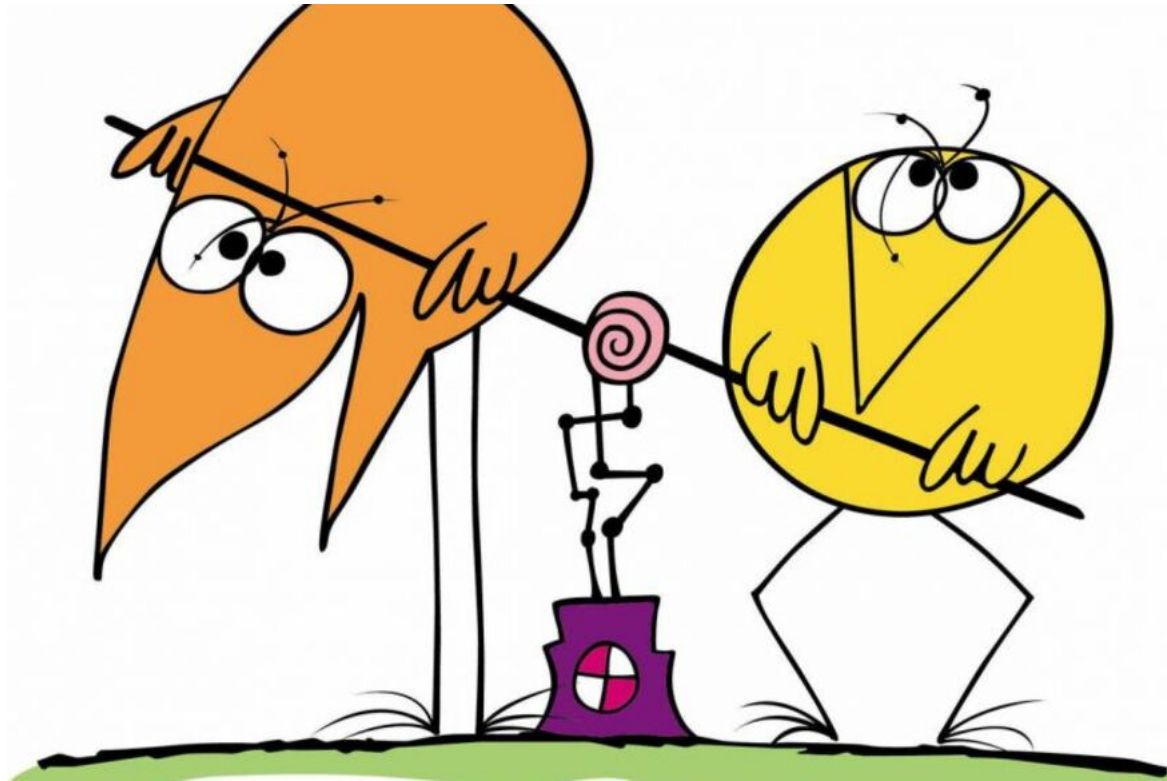


Travaux dirigés de Thermodynamique



Préparation à l'Agrégation de Physique
ENSP Montrouge 2024–25

Table des matières

TD1 Description des systèmes thermodynamiques — Gaz parfait, gaz réels.	3
Ex. 1 Description d'un système thermodynamique	3
Ex. 2 Variables et fonctions thermodynamiques	6
Ex. 3 Postulat fondamental	9
Ex. 4 Théorie cinétique des gaz	10
Ex. 5 Les deux lois de Joule	15
Ex. 6 Description des gaz réels — Gaz de Van der Waals	17
TD2 Principes de la thermodynamique	20
Ex. 7 Transformations et équilibre thermodynamique	20
Ex. 8 Principes de la thermodynamique	23
Ex. 9 Du postulat de la thermodynamique au second principe	25
Ex. 10 Les lois de Laplace	27
Ex. 11 Transformation polytropicque. Modélisation d'une compression réelle	29
Ex. 12 Potentiels thermodynamiques et stabilité	31
TD3 Machines thermiques	34
Ex. 13 Généralités sur les machines thermiques	34
Ex. 14 Machine thermique à trois pseudo-sources	37
Ex. 15 Cycle d'une machine à vapeur	39
Ex. 16 Procédé Hampson–Linde pour la liquéfaction du diazote	40
Ex. 17 Fonctionnement du moteur de Stirling	46
TD4 Transitions de phase	51
Ex. 18 Quelques questions sur les transitions de phase	51
Ex. 19 Changements d'état — Généralités	52
Ex. 20 Compression d'un mélange air – vapeur d'eau	56
Ex. 21 Solidification de l'hélium 3	57
Ex. 22 Transition liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals	58
Ex. 23 Métastabilité et surfusion	61
Ex. 24 Modèle de Landau des transitions de phase	62
TD5 Phénomènes de transport	67
Ex. 25 Quelques questions sur les phénomènes de transport	67
Ex. 26 Fil électrique	71
Ex. 27 Isolation d'une canalisation d'eau	73
Ex. 28 Ondes thermiques (Effet de cave)	75
Ex. 29 Température de contact (cf compo 2002)	76
Ex. 30 Température d'équilibre de la Terre et effet de serre	78
Ex. 31 Marche aléatoire à une dimension (cf compos 2002)	79




Avant-propos

La thermodynamique et la physique statistique forment régulièrement tout ou partie d'un sujet d'écrit (A1996, A & C2006, A2011, A2017, C2018, A2019, C2020, A2022, A2023, C2024 notamment) et constituent une réserve inépuisable de titres possibles pour les leçons de physique (13 titres à la session 2024, 3 titres pour l'agrégation docteurs).

Nous aborderons la thermodynamique par deux approches complémentaires. L'une plutôt fondamentale, afin de comprendre l'origine microscopique de la thermodynamique, comment elle est rigoureusement construite et avec quels concepts mathématiques. Cela vous permettra de prendre du recul sur le thème et d'aborder plus sereinement les leçons associées, voire un éventuel problème. L'autre plus appliquée, afin d'aborder au niveau des CPGE des exemples classiques que vous rencontrerez potentiellement à l'écrit ou que vous pourrez introduire dans vos leçons, et que, dans tous les cas, vous devez savoir résoudre (si possible efficacement).

Hiérarchisation :

Vous retrouverez dans la marge devant certains exercices, voire certaines questions, différentes icônes pour vous aider à prioriser vos révisions :

-  indique une question dont le raisonnement, le calcul ou le résultat est à connaître par cœur. Vous ne pouvez pas passer à côté !
-  indique une question, un exercice inhabituel auquel il est bon de se confronter au moins une fois.
-  indique un exercice ou une question difficile/secondaire qui peut être réservé à une seconde lecture.

Correction et corrigés : Nous corrigerons ensemble environ la moitié des exercices proposés. Pour ceux-là et pour tous les autres, vous recevrez après chaque TD le corrigé associé. Cela doit vous encourager à vous consacrer, avant et pendant le TD, à la recherche active et à la compréhension de ce qui se passe au tableau.

Bon courage et bon travail !

Dernière mise à jour 16 décembre 2024.

Crédits : Ce TD est librement adapté de ceux précédemment donnés par Jules Fillette et Matthieu Pierce.

Ce document est mis à disposition selon les termes de la licence [Creative Commons 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) : Attribution • Pas d'utilisation commerciale • Partage dans les mêmes conditions.



TD1

Description des systèmes thermodynamiques

— Gaz parfait, gaz réels.

Bibliographie

- Fillette, Froustey, Roussille (FFR), *Physique pour l'agrégation*, deBoek, 2023, Ch. 15. "Description des systèmes thermodynamiques à l'équilibre"
- Cardini et al., *Physique tout-en-un PCSI*, Dunod (peu importe l'édition), Ch. "Système thermodynamique à l'équilibre"
- Diu, Guthman, Lederer, Roulet (DGLR), *Thermodynamique*, Hermann, 2007, Ch. 1 et 2.
- Pérez, *Thermodynamique*, Masson, 1997, Ch. 1 et 2 (Théorie cinétique des gaz)

Exercice 1 – Description d'un système thermodynamique


Comment décrire un système thermodynamique ? On peut l'étudier selon plusieurs points de vue :

- microscopique, auquel cas on fait une étude statistique car $N \gg 1$, nous verrons cette approche plus tard (cf. Ex. 4, 6, et TD de Phystat) ;
- macroscopique, auquel cas on utilise des **variables d'état** macroscopiques, approche historique et plus cohérente avec l'échelle des systèmes étudiés.

1. Qu'est-ce qu'un **système thermodynamique** ?
2. Définir un système **fermé, ouvert, isolé**.
3. Définir **variable d'état** (et pourquoi 'variable' et 'état' ?).
4. Définir variables **extensives** et **intensives** ?
5. Donner des exemples de variables d'état et indiquer leur unité dans le système international et si elles sont extensives ou intensives. Combien sont nécessaires pour décrire un système isolé constitué d'un corps pur monophasé ?
6. Parmi celles-ci, lesquelles sont **primitives**, c'est à dire qu'elles sont toujours définies, quel que soit l'état du système (y compris hors-équilibre) et constantes quand le système est isolé ?
7. Définir l'**énergie interne** U d'un système thermodynamique. Est-elle extensive ? Sinon, donner un contre-exemple.

Corrigé 1 – Description d'un système thermodynamique

1. Définissons :

Un **système thermodynamique** est un système matériel **de taille macroscopique**, constitué d'un nombre très grand nombre N de particules microscopiques (atomes, molécules, ions, etc.). 

Il est délimité par une surface, éventuellement abstraite, appelée **surface de contrôle**.

Ce peut être un corps pur (un seul type de particules) ou un mélange (plusieurs types de particules).

Pour être plus précis, " N très grand" signifie que N est de l'ordre de ou plus grand que le nombre d'Avogadro



$$N \gtrsim \mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{valeur exacte}^\dagger).$$


Nous justifierons lors des séances de physique statistique que *cela permet de négliger les fluctuations relatives des grandeurs macroscopique* et ainsi d'identifier valeur moyenne et valeur instantanée.

Considérons par exemple la pression mesurée par un capteur (violet) dans les deux systèmes de la Figure 1 ci-contre, on obtient les courbes associées. Ce capteur compte les chocs subit au cours du temps. Dans le premier cas (haut) la pression fluctue énormément au cours du temps de sorte que ce système ne pas être qualifié de thermodynamique. Dans le second cas en revanche les fluctuations relatives sont négligeables : c'est un système thermodynamique !

[†] Entre 2018 et 2019, le Système international d'unités (SI) a été redéfini par le Bureau international des poids et mesures (BIPM). La nouvelle définition de la mole est la quantité de matière contenant exactement une fois le nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A d'éléments, désormais fixé à $\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (*valeur exacte*).

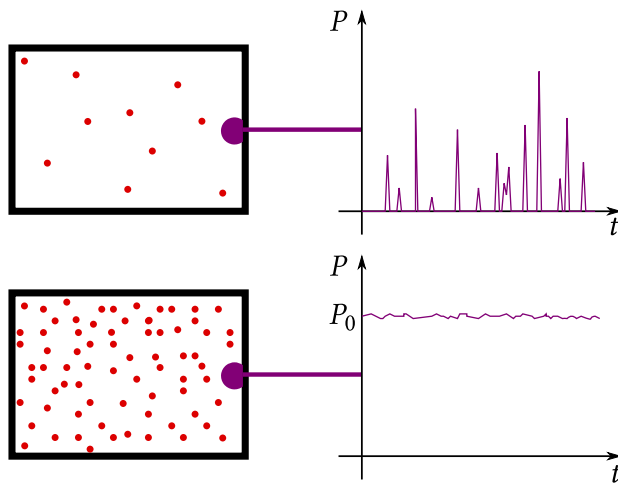


Figure 1 – *En haut* : système non thermodynamique composé de quelques particules dans une enceinte close. La pression mesurée par le capteur fluctue de manière significative

En bas : système thermodynamique composé d'un grand nombre de particules ($N \gtrsim N_A$). La pression mesurée présente des fluctuations négligeables devant la valeur moyenne P_0 .

2. Définissons :

Par rapport à l'**extérieur** (ce qui est en dehors du système), un système thermodynamique est dit :

Fermé si il n'y a **pas d'échange de matière avec l'extérieur** (macroscopique).

La masse m et le nombre de particules N sont conservés (hors réaction chimique / nucléaire).

Il est en revanche *perméable aux transferts d'énergie* (rayonnement, transferts thermiques) ;

Ouvert s'il y a **échange de matière avec l'extérieur** (macroscopique),

et par donc d'énergie également ;

Isolé si il n'y a **pas d'échange de matière et d'énergie avec l'extérieur**.

L'énergie totale \mathcal{E} du système est conservée (mais il peut y avoir des conversions internes, par exemple s'il y a réaction chimique).

3. Définissons :

Une **variable d'état** est une grandeur physique macroscopique permettant de définir l'état d'un système thermodynamique.

On parle de '*variable*' car sa valeur n'est pas fixée par les lois de la physique. La notion de variable d'*état* renvoie au fait qu'elles permettent de décrire tout l'état macroscopique du système : elles sont en nombre nécessaire (pour tout décrire) et suffisant (elles sont indépendantes).

4. Définissons :

On dit qu'une variable d'état est :

Extensive si elle est proportionnelle à la taille du système.

Autrement dit, si on réunit deux systèmes identiques, sa valeur X double :

$$X_{S_1 \cup S_2} = 2X_{S_1} = 2X_{S_2}$$

Intensive si elle ne dépend pas de la taille du système.

Autrement dit, si on réunit deux systèmes identiques, sa valeur x est identique :

$$x_{S_1 \cup S_2} = x_{S_1} = x_{S_2}$$

Par 'taille du système', on entend son volume et son nombre de particules.

⚠ Attention ! Ici, identiques a son importance car deux gaz réels S_1 et S_2 différents qui n'ont pas les mêmes énergies d'interaction ne vérifieront pas nécessairement ces relations.

5. Pour un corps pur, il faut 3 variables — une parmi chacun de ces trois couples de variables conjuguées :

† Entre 2018 et 2019, le Système international d'unités (SI) a été redéfini par le Bureau international des poids et mesures (BIPM). La nouvelle définition du Kelvin stipule qu'il correspond à 0 K au zéro absolu, et que son échelle est fixée par la constante de Boltzmann, dont la valeur est désormais fixée à $1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (*valeur exacte*). C'est donc une *échelle absolue* : **on ne dit donc surtout pas 'degré Kelvin' !**

Historiquement, le degré Celsius — qui est une *échelle relative* donc on doit dire 'degré' — était fixé par deux références : les température de fusion et d'ébullition de l'eau pure à la pression atmosphérique standard pour 0°C et 100°C respectivement. On a plus tard utilisé le point triple de l'eau à $0,01^\circ\text{C}$ comme référence basse, car plus précise. De nos jours, il est défini relativement au Kelvin : $T \text{ (K)} = \theta \text{ (}^\circ\text{C)} - 273,15$ (*valeur exacte*).

D'un point de vue expérimental, les mesures de températures sont étalonnées par la norme EIT-90 (voir le poly de TP *Thermométrie*).

Variable extensive X_i	Variable intensive conjuguée $x_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{X_{j \neq i}}$
Entropie S (J·K ⁻¹)	Température T (K) †
Volume V (m ³)	Pression $-P$ (Pa)
Quantité de matière N (mol)	Potentiel chimique μ (J·mol ⁻¹)

Table 1 – Couples de variables d'état conjuguées nécessaires à décrire un système isolé constitué d'un corps pur monophasé.

Il pourrait également être pertinent d'inclure la charge Q (C) et son conjugué le potentiel électrique ϕ (V), et bien d'autres...

Il n'existe pas de méthode systématique pour dresser la liste exhaustive des variables d'état primitives. Comme souvent en physique, il revient à la personne qui modélise la situation d'inclure ou non divers ingrédients à son modèle — on cherchera à mettre un nombre minimal d'ingrédients pour mettre en évidence ce que l'on veut modéliser.

6. Pour un système isolé, les **variables d'état primitives** sont : son volume V , son nombre de particules / sa quantité de matière N et son énergie interne U / entropie S , systématiquement définis et conservés.

7. Définissons :

L'**énergie interne** U du système correspond à l'énergie moyenne de ses constituants microscopiques dans un référentiel \mathcal{R}^* où le système est au repos et sans interaction avec l'extérieur. Elle regroupe trois termes :

- l'énergie cinétique microscopique des constituants dans le référentiel \mathcal{R}^* †,
- l'énergie de cohésion de ses constituants U_0^* (e.g. énergie intra-atomique ou nucléaire),
- l'énergie potentielle d'interaction entre ses constituants (e.g. énergie inter-atomique ou Van der Waals).

L'énergie interne est une grandeur **extensive**.

Remarque délicate : si l'énergie interne est extensive, c'est à dire qu'elle est proportionnelle à la taille du système pour une configuration donnée (les variables d'état intensives étant maintenues constantes par ailleurs), elle n'est en revanche pas for-

† On peut faire un lien avec les théorèmes de König qui énoncent que le moment cinétique et l'énergie cinétique se décomposent en deux contributions, une propre à ses constituants internes et l'autre relative au barycentre :

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} M v_G^2 + E_k^* \quad \vec{L}_O = \vec{OG} \times \vec{v}_G + \vec{L}^*$$

cément **additive** ‡. De manière générale, pour deux systèmes quelconques \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 ,

$$\mathcal{E}_{\mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_{12},$$

\mathcal{E}_{12} étant une énergie d'interaction, voir Figure 2 ci-dessous.



Figure 2 – Interactions entre deux sous-systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 .

Pour être additive *stricto sensu*, ces systèmes doivent être à **couplage faible** : l'énergie d'interaction \mathcal{E}_{12} doit être nulle ou négligeable devant les énergies de chacun des systèmes,

$$\mathcal{E}_{12} \ll \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2.$$

Ainsi, il faut qu'à la limite thermodynamique, le nombre d'interactions $1 \longleftrightarrow 2$ soit négligeable devant N_1 et N_2 , ce qui implique que la portée de ces interactions soit faible.

Exemple : des interactions de surface entre \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 (cf. Fig. 2) $\mathcal{E}_{12} \sim L^2$ sont négligeables devant $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2 \sim L^3$ à la limite thermodynamique $L \rightarrow +\infty$.

Contre exemple : si on prend un système constitué de deux électrons, l'énergie d'interaction électrostatique risque de ne pas être négligeable.

À retenir : pour des systèmes à couplage faibles (interactions à courte portée), les grandeurs extensives sont aussi additives.

‡ Voir Diu, Guthman, Lederer, Roulet (DGLR), *Thermodynamique*, Hermann, 2007, p. 21–22

Exercice 2 – Variables et fonctions thermodynamiques

L'objet de cet exercice est de savoir comment exprimer des relations entre les variables d'état du système et de savoir différencier les grandeurs qui jouent le rôle de variables et celles qui font office de fonctions dépendant de cesdites variables. Par exemple, peut-on sans y porter particulièrement attention, voir l'énergie interne comme fonction de la température et dans le même temps l'énergie comme fonction de l'entropie ?

1. De quelles variables dépend l'énergie interne ? Donner l'expression de la différentielle totale de l'énergie interne et en déduire les expressions de la température T , la pression P et le potentiel chimique μ . On introduira également une variable d'état primitive intensive supplémentaire, X , qui symbolise tout autre variable qu'il faudrait éventuellement prendre en compte.

2. À toute variable primitive X on associe une grandeur conjuguée x par[§]

$$x = \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{S,V,N}.$$

Quelles sont les grandeurs conjuguées à la température T , au volume V et à la quantité de matière N ? Quelle est la dimension du produit xX ? Proposez une interprétation.

3. Donner les six relations, dites **relations de Maxwell**, entre les dérivés partielles des variables conjuguées T , P , μ et x .

Indication : *utiliser le théorème de Schwartz†.*

4. Quels systèmes connaissez-vous qui vérifient $dU = C dT$? Quel est le nom de cette loi ? Préciser comment le nom de cette quantité C , son unité et sa définition rigoureuse. La relation $U(T)$ contient-elle autant d'informations que $U(S, \dots)$?

Retenez que *si le jeu de variables choisi pour l'étude d'un système thermodynamique diffère de celui des variables d'état primitives, l'énergie interne n'est plus la fonction thermodynamique adaptée à la description du système*. Dès lors une question fondamentale se pose : comment passer d'un jeu de variable à un autre sans perdre d'information ?

5. Rappeler la définition de l'énergie libre F et écrire sa différentielle. Qu'advient-il du terme dS ? Commenter : à quel jeu de variables l'énergie libre est-elle associée ? Quelles sont alors, dans cette représentation, les définitions de l'entropie S , de la pression P , du potentiel chimique μ et de x ?

[§] En toute rigueur il faudrait préciser qu'elles sont conjuguées vis-à-vis de l'énergie interne.

[†] Le résultat d'une dérivation partielle multiple ne dépend pas de l'ordre dans lequel elles ont été effectuées ou autrement dit, sous les bonnes hypothèses bien évidemment toujours vérifiées en physique

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right).$$

6. Plus généralement, considérons une fonction de plusieurs variables $f(X, Y, \dots)$. On définit \tilde{f} la **transformée de Legendre** de f par rapport à la variable X :

$$\tilde{f} = f - xX, \quad x \text{ étant la grandeur conjuguée de } X : \quad x = \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{Y, \dots}$$

En différenciant \tilde{f} , montrer qu'elle s'exprime naturellement en fonction des variables (x, Y, \dots) . Quelle est la grandeur conjuguée de x selon \tilde{f} ?

Retenez que *la transformation de Legendre, consistant à retrancher à f le produit xX , permet de passer d'une description en fonction de la variable naturelle X à une fonction de la variable conjuguée x sans perdre de contenu*.

7. Par transformée de Legendre, introduire l'enthalpie H , l'enthalpie libre G et déterminer leurs différentielles, les jeux de variables associés. Qui est le grand potentiel J , qui permet de décrire la thermodynamique en fonction des variables (T, V, μ, x) ? Dans quel cas utiliser U , H , F , G ou J ?

8. Montrer par un argument d'extensivité que $G(T, P, N) = \mu N$. En déduire qu'il ne peut exister d'équivalent à la relation $U(S, V, N)$ fonction des variables intensives T , P et μ .

Corrigé 2 – Variables et fonctions thermodynamiques

1. Dans la représentation énergie de la thermodynamique, l'énergie interne est une **fonction d'état des variables primitives extensives du système** $U(S, V, N, X)$. Sa différentielle totale s'écrit

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

Identité thermodynamique (représentation énergie interne) : $U(S, V, N, X)$

$$dU = T dS - P dV + \mu dN + x dX$$

Température :	Pression :	Potentiel chimique :	Autres :
$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N,X}$	$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N,X}$	$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V,X}$	$x = \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{S,V,N}$

Ainsi si on connaît $U(S, V, N, X)$, on connaît les autres variables d'état T, P, μ, x . Cela permet de définir une **fonction d'état thermodynamique** :

Une **fonction d'état thermodynamique** est une fonction des variables d'état du système qui permet de décrire complètement l'état d'équilibre thermodynamique du système, indépendamment des états antérieurs.

2. D'après la définition donnée par l'énoncé, la grandeur conjuguée à la température T est l'entropie S , celle conjuguée au volume V est la pression $-P$ et enfin la grandeur conjuguée à la quantité de matière N est le potentiel chimique μ . L'étude des dimensions dans l'équation définissant X nous permet de conclure immédiatement que xX a la dimension d'une **énergie**. Ces grandeurs s'interprètent en remarquant que le couple xX est une forme particulière de transfert d'énergie : thermique, mécanique ou chimique. On peut d'ailleurs noter qu'entre X et x l'une est toujours extensive et l'autre intensive.

3. Prenons la dérivée partielle de U par rapport à deux variables, par exemple V et N , ou encore S et V , pour obtenir les **relations de Maxwell** :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N}\right)_{S,X} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N,X} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V,X}, \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{N,X} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N,X} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N,X} \quad (\text{etc.}) \end{aligned}$$

Voir les autres relations dans le DGLR de thermodynamique[†].

Remarque : ce n'est pas utile de les connaître par cœur mais il faut savoir les retrouver.

4. Le gaz parfait vérifie la **loi de Joule–Gay-Lussac** : $dU = C_V dT$. Son pendant à pression constante est la **loi de Joule–Thomson** $dH = C_P dT$.

Les phases condensées (incompressibles) vérifient également une telle relation $dU \simeq dU \simeq C dT$ (V ne varie pas).

C est la **capacité calorifique**, en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, rigoureusement définie comme suit :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P.$$

Dès lors que l'on délaisse la relation générale $U = U(S, V, N, X)$ et que l'énergie n'est plus que fonction de T , on perd nécessairement des informations sur le système. Ici, la loi $U(T)$ s'exprime de la même manière, et pour autant ce sont des systèmes très différents !

Même connaître $C(T)$ n'est pas suffisant pour caractériser le système thermodynamique. Comment obtenir P ou μ par exemple ? On peut toutefois s'aider des relations de Maxwell pour avoir des liens entre C et P, μ, \dots

5. L'énergie libre est définie par la relation $F = U - TS$.

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= T dS - p dV - X dx + \mu dn - T dS - S dT \\ dF &= -S dT - p dV - X dx + \mu dn \end{aligned}$$

[†] Diu, Guthmann, Lederer, Roulet (DGLR), *Thermodynamique*, Hermann, 2007, p. 17.

Identité thermodynamique (représentation énergie libre) : $F(T, V, N, X)$

$$F = U - TS$$

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN + x dX$$

Température :	Pression :	Potentiel chimique :	Autres :
$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N,X}$	$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N,X}$	$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V,X}$	$x = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{T,V,N}$

dS a disparu de sorte qu'on met en évidence le fait que, alors que U dépendait de (S, V, N, X) , F dépend de (T, V, N, X) .

6. On a immédiatement par différenciation

$$d\tilde{f} = df - x dX - X dx = x dX + y dY + \dots - x dX - X dx = -X dx + y dY + \dots$$

et \tilde{f} ne dépend plus de X mais de x ! D'ailleurs, la grandeur conjuguée de x par la fonction \tilde{f} est $\left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial x}\right)_{Y,\dots} = -X$. La transformée de Legendre de la transformée de Legendre de f est donc f .

7. L'enthalpie est $H = U + PV$ est donc obtenue par transformée de Legendre sur U vis à vis de la variable V de sorte que H dépend de S, P, N, X c'est pourquoi elle est particulièrement adaptée à l'étude des transformation isobare !

Identité thermodynamique (représentation enthalpie) : $H(S, P, N, X)$

$$H = U + PV$$

$$dH = T dS + V dP + \mu dN + x dX$$

Température :	Volume :	Potentiel chimique :	Autres :
$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N,X}$	$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N,X}$	$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P,X}$	$x = \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)_{S,P,N}$

De même $G = H - TS$ est obtenue par transformée de Legendre sur H vis à vis de la variable S et G ne dépend que de T, p, n, x qui sont les variables naturelles de la plupart des problèmes étudiés notamment, comme nous le verrons plus tard, de l'étude des transitions de phases !

Identité thermodynamique (représentation enthalpie libre) : $G(T, P, N, X)$

$$G = U + PV - TS = H - TS = F + PV$$

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN + x dX$$

Entropie :	Volume :	Potentiel chimique :	Autres :
$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N,X}$	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N,X}$	$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P,X}$	$x = \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,P,N}$

Le grand potentiel enfin permet de passer dans la fonction U de la variable n à la variable μ et de la variable S à la variable T de sorte que

Identité thermodynamique (représentation grand potentiel) : $J(T, V, \mu, X)$

$$J = U - TS - \mu n = F - \mu n$$

$$dJ = -S dT - P dV - N d\mu + x dX$$

Température : $S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu, X}$ **Pression :** $P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T, \mu, X}$ **Potentiel chimique :** $N = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T, V, X}$ **Autres :** $x = \left(\frac{\partial J}{\partial X}\right)_{T, V, \mu}$

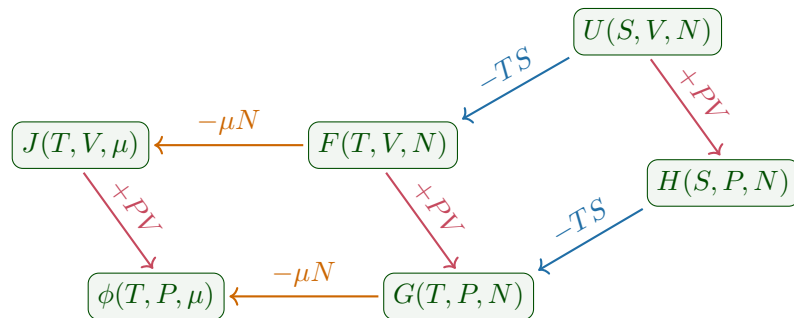


Figure 3 – Relations de transformée de Legendre entre les différentes fonctions d'état thermodynamiques usuelles.

8. Prenons un système d'enthalpie libre $G(T, P, N)$. L'enthalpie libre d'un système obtenu en prenant λ copies du système initial serait

$$G(T, P, \lambda N) = \lambda G(T, P, N),$$

puisque d'une part $(T, P, \lambda N)$ sont les variables décrivant ce système, et d'autre part $\lambda G(T, P, N)$ est l'enthalpie libre par extensivité de G . En dérivant la relation précédente par rapport à λ il vient

$$N \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} = G(T, P, N) = \mu N, \quad \square$$

résultat connu sous le nom de **théorème d'Euler** (sur les fonctions homogènes), d'apparence assez simple[†]. Il se généralise dès que le jeu de variables considéré ne fait intervenir qu'une seule variable extensive. Par exemple avec le grand potentiel, dont la seule variable extensive est V ,

$$J(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -PV.$$

[†] Attention, il ne faut pas occulter la dépendance en T et P complètement contenue dans $\mu(T, P)$.

Pour conclure, on pourrait en toute logique vouloir calculer $\phi(T, P, \mu)$. Ce serait la transformée de Legendre de $G(T, P, N)$ avec μ variable conjuguée de n . On obtiendrait :

$$\phi(T, P, \mu) = G(T, P, N) - \mu N = 0.$$

En effet, une représentation dépendant seulement de variables intensives manquera nécessairement l'information importante de la taille du système et ne peut ainsi pas exister. La différentielle de cette relation donne

Relation de Gibbs–Duhem :

$$S dT - V dP + N d\mu = 0.$$

Exercice 3 – Postulat fondamental

Parmi les grandeurs à disposition, une revêt une importance particulière : l'**entropie** S^\dagger . Elle constitue la fonction centrale du **postulat fondamental de la thermodynamique**. Celui-ci stipule en effet l'existence, pour tout système thermodynamique, d'une fonction continue et dérivable des variables d'état primitives, appelée entropie et notée S , telle que :

- i. **Relation fondamentale** : connaissant l'entropie comme fonctionnelle[‡] des variables primitives,

$$S = S(U, V, N, X), \quad (\text{relation fondamentale})$$

on connaît toutes les propriétés macroscopiques du système.

- ii. **Principe d'entropie maximale** : lorsqu'on relâche une contrainte le système évolue vers un état d'équilibre correspondant au maximum de S compatible avec les contraintes restantes.
- iii. **Positivité et croissance** : l'entropie est une fonction positive, strictement croissante avec l'énergie et nulle mais de pente $\partial S/\partial U$ infinie lorsque U atteint sa borne inférieure.
- iv. **Extensivité** : en l'absence d'interaction longue distance, l'entropie est extensive.

1. Dans ce cadre, l'entropie étant comprise comme une fonction d'état, donner la différentielle totale de S ainsi que les expressions de la température T , la pression P et le potentiel chimique μ du système. Quelle(s) contrainte(s) s'impose(nt) éventuellement à leur signe ?

2. Justifier que la relation fondamentale contient la même information physique que le relation $U = U(S, V, N, X)$.

Les deux représentations « entropie » et « énergie » sont parfaitement équivalentes de sorte qu'elles ont, sinon des écritures identiques, un même contenu physique.

[†] Avec un peu d'avance sur le TD de physique statistique, on peut déjà affirmer que le rôle joué par l'entropie découle en fait des enseignements de l'étude microscopique.

[‡] Une fonctionnelle est une fonction ayant pour variable d'autres fonctions et renvoyant un résultat numérique — autrement dit, dans notre cas, c'est une fonction de $\mathcal{F}(\mathbb{R})$ dans \mathbb{R}

Corrigé 3 – Postulat fondamental

1.

Identité thermodynamique (représentation entropie) : $S(U, V, N, X)$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN - \frac{x}{T} dX$$

Température :	Pression :	Potentiel chimique :	Autres :
$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N,X}$	$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N,X}$	$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V,X}$	$x = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{U,V,N}$

- Le postulat impose que l'entropie croît avec l'énergie interne de sorte que la température est nécessairement positive $T > 0$.
- La pression est elle aussi positive. En effet, si $P < 0$ l'entropie décroît lorsque le volume augmente et réciproquement lorsqu'on diminue V l'entropie croît ! Dès lors le principe d'entropie maximale nous inciterait à faire tendre le volume vers 0 et le système de pression négative est instable.
- Le potentiel chimique est lui de signe quelconque.

2. Le postulat fondamental implique une stricte bijection entre S et U de sorte que la relation fondamentale $S = S(U, V, N, X)$ peut être inversée en $U = U(S, V, N, X)$. Elles expriment donc toutes deux le même contenu physique.

Exercice 4 – Théorie cinétique des gaz

On considère un gaz parfait monoatomique constitué de N particules de masse m enfermées dans une enceinte cubique de volume V , en l'absence de tout champ extérieur. Il résulte que la densité particulaire (nombre de particules par unité de volume) est homogène et notée n . On cherche à calculer la pression exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte en moyennant les effets des chocs individuels des particules sur celles-ci.

1. Deux questions importantes sur la notion de **gaz parfait** :

- Rappeler sa définition et les hypothèses associées au modèle du **gaz parfait**. Quelle est la valeur de la constante R ?
- Comment ce modèle est-il apparu historiquement ? Quelles lois empiriques ont abouti à la loi des gaz parfaits ?

2. Modélisation élémentaire (niveau CPGE)

Pour simplifier on considère un gaz où les molécules sont thermalisées à des vitesses de normes égales à v , distribuées uniformément dans les directions $\pm\hat{e}_x, \pm\hat{e}_y, \pm\hat{e}_z$.

- En quoi ce modèle simplificateur est cohérent avec les hypothèses du gaz parfait ?
- Quelle est la quantité de mouvement $\delta_{\text{part}} \vec{p}$ communiquée à une paroi orthogonale à l'axe (Ox) par une particule ayant une vitesse $\vec{v} = v_x \hat{e}_x$ avant le rebond ?
- Justifier que le nombre de particules entrant en contact avec un élément de surface dS de la paroi entre les instants t et $t + dt$ est

$$dN(\vec{v}) = \frac{1}{6} n dS v dt .$$

En déduire l'expression de $\delta \vec{p}$, quantité de mouvement communiquée à la paroi dS entre t et $t + dt$ par l'ensemble des particules ayant une vitesse exactement \vec{v} .

- En prenant finalement en compte l'ensemble des particules de vitesse \vec{v} , expliciter le lien entre la pression P , la densité particulaire n , la masse m d'une particule et la vitesse quadratique v_q définie par $v_q^2 = \langle v^2 \rangle$.

3. Modélisation plus élaborée (niveau licence et agrég[†])

Une description plus réaliste consiste à considérer d'une part que les particules peuvent se déplacer dans n'importe quelle direction, et d'autre part que la distribution des vitesses est continue et caractérisée par une distribution des vitesses $\mathcal{F}(\vec{v}; \vec{r}, t)$ au point \vec{r} et à l'instant t .

- Interpréter en terme de probabilité élémentaire $d\mathbb{P}$ cette distribution et justifier par des hypothèses que l'on peut réécrire :

$$d\mathbb{P}(\vec{v}; \vec{r}, t) = f(v) v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi ,$$

[†] Ce type de calcul tombe souvent en composition. Il peut en effet s'appliquer à de nombreux autres systèmes : étude des fuites d'un réservoir troué, pression de radiation sur un miroir, etc.

où le vecteur \vec{v} est paramétrisé en coordonnées sphériques par la donnée de son module v , et de deux angles θ et φ , θ étant l'angle par rapport à la normale \hat{e}_x de la paroi.

- Vérifier que la vitesse quadratique moyenne s'exprime, en fonction de f ,

$$v_q^2 = 4\pi \int_0^\infty f(v) v^4 dv$$

- Exprimer alors la pression cinétique dans cette configuration en fonction, là encore, de la masse d'une particule m , de la densité particulaire n et de la vitesse quadratique moyenne v_q . Comparer au résultat de la question précédente.

Indication : Vous aurez à démontrer l'égalité $\int_0^{\pi/2} \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1/3$

4. Méthode du viriel de Clausius

- Rappeler le théorème du viriel dans son acception la plus générale[‡].
- En appliquant le théorème à un système de particules de gaz identiques contenues dans une sphère et soumis uniquement aux forces extérieures de pression, les forces intermoléculaires étant supposées négligeables, retrouver la relation entre la vitesse quadratique moyenne, la pression cinétique du gaz P et sa densité n .

5. Conséquences sur les variables d'état thermodynamiques du gaz parfait

- Donner la relation entre la température cinétique T et la vitesse quadratique moyenne v_q du gaz. En déduire l'équation d'état du gaz.
- Application numérique : Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules des gaz N_2, O_2, H_2 dans les conditions usuelles de température et de pression. On donne :

$$M_{N_2} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M_{O_2} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M_{H_2} = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

- Donner les expressions de l'énergie interne $U(T)$ et de la capacité thermique isochore $C_V(T)$ pour des gaz parfaits monoatomiques et diatomiques à température ambiante.

6. On suppose que la densité de probabilité caractérisant la distribution des vitesses est de la forme $\mathcal{F}(\vec{v}) = A^3 \exp(-Bv^2)$.

- Quel est le nom et l'origine physique de cette distribution ?
- Montrer que cette expression mathématique de la distribution est cohérente vis à vis des hypothèses du gaz parfait (stationnarité, d'homogénéité et d'isotropie).
- En calculant la vitesse quadratique moyenne, exprimer la distribution des vitesses en fonction de la masse m des particules et de la température T . On donne l'intégrale suivante :

$$\int_0^\infty v^{2q} \exp(-Bv^2) dv = \frac{(2q-1)!}{(q-1)!} \frac{\sqrt{\pi}}{2^{2q} B^{q+\frac{1}{2}}} .$$

[‡] Voir Pérez, *Thermodynamique*, Masson, 1997, p. 3.

Corrigé 4 – Théorie cinétique des gaz

1.

a) Le gaz parfait peut être défini de plusieurs manières. On peut s'accorder, par exemple, sur le fait de le définir via son équation d'état :

Un **gaz parfait** est un gaz dont l'**équation d'état** est :

$$PV - nRT = 0$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits et vaut $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ †.

Cette équation d'état est équivalente à la modélisation reposant sur les trois hypothèses fondamentales suivantes :

- Les particules du gaz parfait sont assimilées à des **particules quasi-ponctuelles**‡ ;
- Les interactions sont purement locales et sans dissipation, c'est-à-dire que les particules n'interagissent (avec les parois et éventuellement entre elles) que par l'intermédiaire de **chocs élastiques**.
- On suppose enfin que les vitesses de ces particules sont aléatoires à la fois en direction, sens et norme, et que la distribution des vitesses est homogène, isotrope et stationnaire. C'est l'hypothèse du **chaos moléculaire**.

Concrètement, les deux premières hypothèses sont vraies dès lors que le gaz est suffisamment dilué : la taille des particules peut alors être négligée devant le libre parcours moyen et on peut *a priori* négliger les interactions électrostatiques (selon les gaz...). La troisième hypothèse demande au contraire de s'assurer que chaque particule participe d'un grand nombre de chocs atomiques ^{entre} par exemple, deux chocs ^{par} seconde. Il faut ainsi que le gaz soit suffisamment dilué pour que $\ell = \frac{1}{n\sigma}$, ^{avec} $\lambda = \frac{N}{V}$ et σ

la section efficace de collision.  Air (gaz parfait) dans les CNTP à 25 °C et 1013 hPa, $n \sim 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $v_{\text{mol}} \sim 20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\sigma \sim 10^{-18} \text{ m}^2$, $\ell \sim 10^2 \text{ nm}$.

† Si la constante a d'abord été déterminée expérimentalement, elle est depuis 2018 fixée à la valeur $R = N_A \times k_B = 8,314\,462\,618\,153\,24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (*exacte*) par la réforme du SI par le BIPM (cf. notes de bas de page précédentes). Elle est dite universelle car elle a la même valeur pour "tous les gaz parfaits".

‡ Si les particules étaient tout à fait ponctuelles, il ne pourrait y avoir de chocs ni d'interaction qui sont nécessaires à la thermalisation du gaz, pour atteindre l'équilibre et le *chaos moléculaire*. Inversement, si les particules avaient une taille finie (méso ou macroscopique), cela introduirait leur volume propre dans l'équation d'état du gaz (cf. Exercice 6), rendant de fait l'équation non universelle. C'est donc ce sens précisément que prend 'quasi ponctuel'.

On peut alternativement supposer que les particules sont ponctuelles, qu'il n'y a pas d'interactions, et que le gaz est déjà thermalisé, mais c'est un peu tautologique.

b) Point historique :

1660. Loi de Boyle–Mariotte : le produit PV est conservé (sans plus de précisions) ;

1702. Amontons précise cette loi est vérifiée à température T constante, et fonctionne mieux à basse pression ;

1787. Loi de Charles : le volume V est proportionnel à la température T à pression P constante ;

1801. Loi de Dalton : la pression totale P d'un mélange de gaz est la somme des pressions partielles de chaque gaz ;

1802. Loi de Gay-Lussac : la pression P est proportionnelle à la température $T + 267^\circ\text{C}$ à volume constant, avec un coefficient de dilatation qui est *universel*, indépendant de la nature du gaz, pour de grands volumes ;

1811. Loi d'Avogadro–Ampère : le volume V est proportionnel à la quantité de matière N à température T et pression P identiques (et non pas à sa masse, ce qui préfigure l'universalité de la constante des gaz parfaits) ;

1834. Loi de Clapeyron : énoncé mathématique proche de celui contemporain : $PV = \mathcal{R}(267 + t)$;

1857. La modélisation est effectuée par Krönig puis Clausius sous forme de mouvement de sphères.

2. Modélisation élémentaire (niveau CPGE)

a) Dans le gaz parfait, les molécules ont une distribution de vitesses donnée, de moyenne nulle et isotrope. C'est donc cohérent de dire qu'elles vont à \pm la vitesse quadratique.

b) Lorsqu'une particule de vitesse $\vec{v} = v\hat{e}_x$ rebondit de manière élastique (énergie cinétique conservée) sur la paroi droite du système orthogonale à \hat{e}_x (cf. Figure 4), sa vitesse devient $\vec{v} = -v\hat{e}_x$ de sorte que sa quantité de mouvement passe de $mv\hat{e}_x$ à $-mv\hat{e}_x$. Un bilan de quantité de mouvement sur le système isolé { paroi + particule } montre que la variation de la quantité de mouvement de la paroi est l'opposé de celle de la particule de sorte que

$$\delta_{\text{part}} \vec{p} = 2mv\hat{e}_x$$

c) Il s'agit de dénombrer le nombre de particules de vitesse \vec{v} rebondissant sur la paroi entre t et $t + dt$. Ces particules sont dans le cylindre de base dS et de hauteur $v dt$. La densité particulaire $n = N/V$ étant par hypothèse homogène, ce volume contient $n dS v dt$ particules au total dont une fraction $1/6$ vont dans la bonne direction.

La variation de quantité de mouvement de la paroi **due aux seules particules de gaz ayant une vitesse exactement égale à \vec{v}** est ainsi exprimée correctement

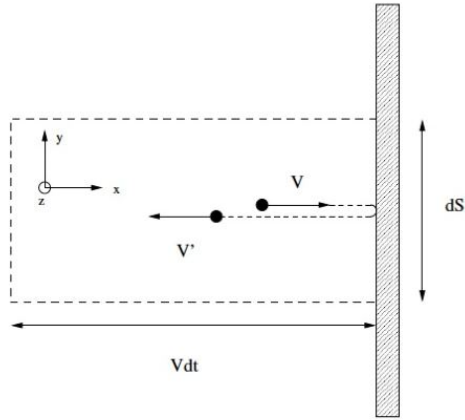


Figure 4 – Interprétation microscopique de la pression dans le cas simpliste à une dimension d'espace

par

$$\delta \vec{p} = \frac{1}{3} n m v^2 dS dt \hat{e}_x .$$

d) Pour prendre compte que les vitesses sont distribuées, on prend la moyenne $\langle \cdot \rangle$ du résultat précédent de ce résultat sur les vitesses positives :

$$\langle \delta \vec{p} \rangle = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle dS dt \hat{e}_x .$$

Or, la pression P est telle que $P = \frac{dF_x}{dS_x}$, et ici, $dF_x dt = \langle \delta p_x \rangle$, et on obtient donc

$$P = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle .$$

3. Modélisation plus élaborée (niveau licence et agrég)

a) Par définition, la probabilité que la vitesse du fluide soit \vec{v} à $d\vec{v}$ près en \vec{r} à l'instant t est

$$d\mathbb{P}(\vec{v}; \vec{r}, t) = \mathcal{F}(\vec{v}; \vec{r}, t) d\vec{v} .$$

L'hypothèse du chaos moléculaire implique que la distribution des vitesses est **stationnaire**, donc ne dépend pas de t , **homogène** donc ne dépend pas de \vec{r} , et **isotrope**, donc ne dépend de \vec{v} que via sa norme $v = \|\vec{v}\|$. On peut ainsi noter plus simplement :

$$d\mathbb{P}(\vec{v}; \vec{r}, t) = \mathcal{F}(\vec{v}; \vec{r}, t) d\vec{v} = f(v) v^2 dv \sin(\theta) d\theta d\varphi ,$$

ou on a réécrit le volume élémentaire $d\vec{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$.

b) Par définition, la vitesse quadratique moyenne est la moyenne de la quantité v^2 de sorte qu'on peut écrire immédiatement

$$v_q^2 = \int_0^{+\infty} v^2 (f(v) v^2 4\pi dv) = 4\pi \int_0^{+\infty} f(v) v^4 dv$$

c) L'aspect dynamique n'a pas changé : lorsqu'une particule de vitesse \vec{v} rencontre la paroi elle lui transmet une quantité de mouvement $\delta_{\text{part}} \vec{p} = 2mv \cos(\theta) \hat{e}_x$ (cf. Figure 5 ci-contre).

Seul change le dénombrement des particule de vitesse \vec{v} à $d\vec{v}$ près percutant l'élément de surface dS entre les instants t et $t + dt$. On trouve par analogie avec le raisonnement précédent :

$$dN(\vec{v}) = \underbrace{n g(v) v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi}_{\text{densité}} \underbrace{(dS \hat{e}_x) \cdot (\vec{v} dt)}_{\text{volume}} .$$

Dès lors la quantité de mouvement transmise à la paroi selon \hat{e}_x par l'ensemble des particules de vitesse \vec{x} rebondissant sur ladite paroi est :

$$\delta_{\text{part}} p = 2nmv^4 g(v) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi dS dt .$$

Comme précédemment la quantité de mouvement totale transmise s'obtient en intégrant sur l'ensemble des vitesses accessibles mais cette fois elles sont définies par trois variables : leur module, toujours, et les deux angles θ et φ . Intégrons sur les angles, d'abord (attention aux bornes) :

$$\langle \delta p \rangle = 2nm \int_0^{+\infty} g(v) v^4 dv \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi dS dt .$$

L'intégrale sur φ donne immédiatement 2π , celle sur θ vaut $1/3$ par IPP[†], et on reconnaît la vitesse quadratique moyenne pour v .

Ainsi on retrouve bien

$$P = \frac{1}{3} m n \langle v^2 \rangle .$$

[†] En posant $u = -\cos \theta$, $du = \sin \theta d\theta$, on a

$$\int_0^{\pi/2} \sin(\theta) \cos^2(\theta) d\theta = \int_{-1}^0 u^2 du = \frac{1}{3} . \quad \square$$

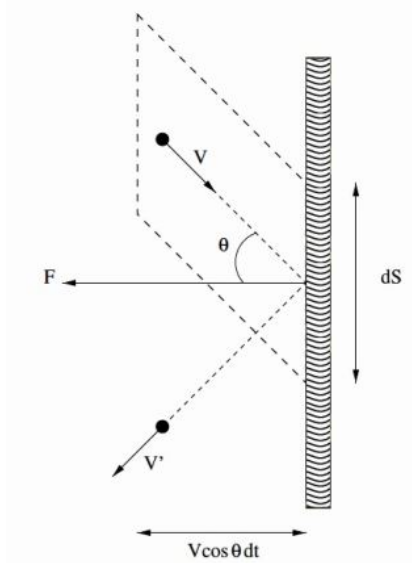


Figure 5 – Interprétation microscopique de la pression dans le cas 3D.

4. Méthode du viriel de Clausius

a) Le théorème s'énonce[†] :

Théorème du viriel[‡] de Clausius : un système composé de particules de masses m_i , repérées par leur positions \vec{r}_i et leur vitesses \vec{v}_i soumises à une résultante des forces \vec{F}_i a une énergie cinétique moyenne

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \sum_i \frac{1}{2} m_i \langle v_i^2 \rangle = -\frac{1}{2} \mathcal{V}, \quad \text{avec le viriel} \quad \mathcal{V} = \sum_i \langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle.$$

On peut décomposer le viriel en deux parties, $\mathcal{V} = \mathcal{V}_{\text{int}} + \mathcal{V}_{\text{ext}}$ relatives aux forces intérieures et extérieures :

$$\mathcal{V}_{\text{int}} = \sum_{i,j} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{j \rightarrow i} \rangle, \quad \mathcal{V}_{\text{ext}} = \sum_i \langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{\text{ext} \rightarrow i} \rangle,$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_c &= \frac{1}{2} \sum_i m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \vec{p}_i \cdot \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{d(\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i)}{dt} - \vec{r}_i \cdot \frac{d\vec{p}_i}{dt} \right] \\ &= \frac{d}{dt} \left(\sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i \right) - \frac{1}{2} \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i, \end{aligned}$$

et en prenant la moyenne (temporelle) on trouve donc :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle. \quad \square$$

b) Dans l'hypothèse du gaz parfait, la composante liée aux forces intermoléculaires est négligeable par rapport à celle liée aux forces externes : $\mathcal{V}_{\text{int}} = 0$, et

$$\mathcal{V}_{\text{ext}} = \sum_i \langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{\text{ext} \rightarrow i} \rangle.$$

Dans cette expression, la force élémentaire appliquée aux molécules s'écrit $\langle d\vec{F}_{\text{ext} \rightarrow i} \rangle = -P dS_i \hat{e}_r$, et $\vec{r}_i = R \hat{e}_r$ (en notant R le rayon de la sphère et \hat{e}_r le vecteur élémentaire radial) car seules les particules en surface subissent l'action des forces de pression extérieures. Donc

$$\mathcal{V}_{\text{ext}} = - \int_i R P dS_i = -P \times 4\pi R^3 = -3PV.$$

[†] Voir Pérez, *Thermodynamique*, Masson, 1997, p. 3.

[‡] Le terme "viriel" (sans majuscule) est un mot désuet signifiant "potentiel" et introduit par Clausius en 1870.

Ainsi

$$\frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} PV,$$

et on retrouve encore une fois

$$P = \frac{1}{3} m n \langle v^2 \rangle.$$

5.

a)

Théorème d'équipartition[§] : un système classique ayant d degrés de liberté quadratiques indépendants possède une énergie totale moyenne

$$\langle \mathcal{E}_{\text{tot}} \rangle = \frac{d}{2} k_B T.$$

La vitesse quadratique moyenne s'écrit en fonction de l'énergie cinétique de translation du gaz, qui est constitué de N particules. Il y a donc $d \sim 3N$ degrés de liberté quadratiques de translation qui contribuent de manière microscopique, ainsi le théorème d'équipartition se réécrit :

$$\langle \mathcal{E}_{c,\text{trans}} \rangle = \sum_{i \text{ part.}} \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} N m v_q^2 = \frac{3}{2} N k_B T,$$

et on en déduit :

Pour un **gaz parfait** (quel qu'il soit), la vitesse quadratique v_q s'écrit

$$v_q = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

Sachant par ailleurs que $P = \frac{1}{3} m n v_q^2$ on en déduit

$$P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \frac{3k_B T}{m} = \frac{N k_B T}{V} \quad \text{soit} \quad \boxed{PV = N k_B T}. \quad \square$$

b) Les applications numériques sont immédiates :

$$\boxed{\text{ODG}} \quad v_{q,\text{N}_2} = 511 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad v_{q,\text{O}_2} = 478 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad v_{q,\text{H}_2} = 1911 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Remarque : elles sont du même ordre de grandeur que la vitesse du son dans le gaz (à un facteur $\sqrt{\gamma}$ près).

[§] Voir le TD de Physique Statistique pour une démonstration.

c) Le gaz parfait que l'on modélise étant par hypothèse sans énergies d'interaction interparticulaire, l'énergie interne du gaz ne dépend que des degrés de liberté microscopiques internes de chaque particule individuelle. À température ambiante, les degrés de liberté quadratiques excités sont :

- 3 degrés de translation : $\mathcal{E}_{c,trans} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$,
- 0 degrés de rotation[†] pour les gaz monoatomiques : $\mathcal{E}_{c,rot} \simeq 0$,
- 2 degrés de rotation[†] pour les gaz diatomiques : $\mathcal{E}_{c,rot} = \frac{1}{2}I\omega_x^2 + \frac{1}{2}I\omega_y^2$,
- 0 degrés de vibrations (qui dégèlent à plus haute température) : $\mathcal{E}_{vib} = 0$.

Ainsi suivant le théorème d'équipartition donne

$$\langle \mathcal{E}_{tot} \rangle = \langle \mathcal{E}_{c,trans} \rangle + \langle \mathcal{E}_{c,rot} \rangle + \langle \mathcal{E}_{vib} \rangle = \frac{d}{2}Nk_B T = U,$$

- avec $d = 3$ pour un gaz monoatomique à température ambiante,
- ou $d = 5$ pour un gaz diatomique à température ambiante.

Par ailleurs on a $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}$. Ainsi :

Pour un **gaz parfait**, l'énergie interne U et capacité thermique isochore C_v à température ambiante s'écrivent

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T, \quad C_V = \frac{3}{2}Nk_B, \quad (\text{Gaz monoatomique})$$

$$U = \frac{5}{2}Nk_B T, \quad C_V = \frac{5}{2}Nk_B. \quad (\text{Gaz diatomique})$$

6.

a) Cette distribution est la distribution de vitesse de Maxwell–Boltzmann et est précisée par la physique statistique dans le cadre de l'ensemble canonique[†]. Elle peut notamment se déduire de la loi de Boltzmann — rencontrée en classes préparatoires MP — appliquée au cas d'un spectre continu d'énergie cinétique accessible.

b) Les deux constantes sont déterminées grâce à deux conditions. L'une est usuelle, c'est la normalisation de la loi de probabilité

$$\int_0^\infty \mathcal{F}(\vec{v}) d^3\vec{v} = 1 \Rightarrow \int_0^\infty A^3 \exp(-Bv^2) d^3\vec{v} = 1,$$

or $d^3\vec{v} = 4\pi v^2 dv$ dans le cas présenté ici d'une distribution isotrope de sorte qu'on peut utiliser la formule donnée par l'énoncé pour $q = 1$ et en tirer

$$4\pi A^3 \frac{\sqrt{\pi}}{4B^{3/2}} = 1 \quad \text{d'où, par exemple,} \quad A = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{1/2}.$$

[†] En toute rigueur il y a également une contribution pour la rotation du nuage électronique, mais elle n'est pas thermalisée à température ambiante.

La seconde condition est de retrouver la « bonne » vitesse quadratique qui doit être égale, d'une part, à $3k_B T/m$ et d'autre part (même formule de l'énoncé pour $q = 2$) à

$$\int_0^\infty v^2 \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-Bv^2) 4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \frac{6\sqrt{\pi}}{16B^{5/2}} = \frac{3}{2B}.$$

On déduit finalement l'expression complète de la distribution de Maxwell–Boltzmann :

$$\mathcal{F}(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

Le fait que dans l'exponentielle apparaisse le rapport de l'énergie cinétique et de l'énergie d'agitation thermique n'a rien de surprenant.

Exercice 5 – Les deux lois de Joule

1. Cette question entame l'étude plus détaillée des coefficients thermoélastiques pour aboutir à la démonstration et l'interprétation des lois dites de Joule.

- a) Qu'est-ce qu'un coefficient thermoélastique? À quoi cela sert-il?
 b) Donner les définitions mathématiques des coefficients de dilatation isobare α et de compressibilité isotherme χ_T .
 c) Expliquer à l'aide d'un modèle simple pourquoi χ_T est nécessairement positif. Savez-vous ce qu'il en est de α ?

Au cours d'une transformation infinitésimale et réversible, la chaleur reçue par un gaz peut s'écrire sous l'une des trois formes suivantes, suivant le jeu de paramètres indépendants choisi pour décrire le système,

$$\delta Q_{\text{rev}} = C_V dT + l dV = C_P dT + k dP = \lambda dV + \mu dP.$$

Les coefficients C_V , C_P , l , k , λ et μ sont appelés coefficients calorimétriques. En particulier vous reconnaissez C_V et C_P capacités thermiques respectivement à volume constant et pression constante.

2. Les lois de Joule portant sur les expressions de $U(T, V)$ et $H(T, P)$, on s'intéresse plus particulièrement aux coefficients inconnus l et k .

a) Quelles sont les définitions des coefficients calorimétriques concernés en représentation fondamentale (entropie)?

Indication : $l = T(\partial S/\partial V)_T$ et $k = T(\partial S/\partial P)_T$

b) Les relations de Maxwell issues de F et G permettent d'exprimer l et k sous des formes exploitables simplement à partir de l'équation d'état du gaz (ici supposée inconnue).

c) Dans le cas du gaz parfait, calculer l et k à partir de l'équation d'état. En déduire les deux lois de Joule respectées par un tel gaz.

3. En supposant les capacités calorifiques indépendantes de la température, en déduire l'énergie interne et l'entropie d'un gaz parfait.

4. Que vaut la capacité thermique à volume constant pour le gaz parfait monoatomique? Démontrer la relation de Mayer ($C_P - C_V = nR$) et en déduire la valeur de C_P dans ce cas. Qu'advient-il de ces expressions pour un gaz parfait diatomique?

5. On considère enfin un gaz qui suit les deux lois de Joule. Montrer que son équation d'état est (presque) celle d'un gaz parfait. Commenter.

Corrigé 5 – Les deux lois de Joule

1.

a) On appelle coefficient thermoélastique les quantités décrivant les relations entre la pression, la température et le volume d'un système. Tous peuvent être mesurés et permettent de déterminer l'équation d'état du système à partir de l'expérience.

b) Ces deux coefficients, dilatation isobare et compressibilité isotherme sont définis respectivement par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

c) Le coefficient χ_T est nécessairement positif. Dans le cas contraire cela rendrait le système instable : lorsque le volume V diminue, la pression p diminuerait aussi et le système s'effondrerait sur lui-même (prendre par exemple un système divisé en deux par une paroi mobile : dès que la paroi se déplace de manière infinitésimale elle est inévitablement attirée vers la paroi du récipient ce qui va à l'encontre de toutes les expériences).

Pour ce qui de α c'est un coefficient généralement positif (par exemple pour les métaux, les gaz, ...) mais peut être négatif pour certains matériaux dont le volume diminue lorsque la température augmente comme l'eau entre 0 et 4°C ou les caoutchoucs.

2.

a) Les expressions données en indication sont immédiatement déduites des deux expressions de δQ_{rev} suivantes :

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{rev}} &= C_V dT + l dV = C_P dT + k dP \\ &= T dS. \end{aligned}$$

b) En rappelant $dF = -S dT - P dV$ et $dG = -S dT + V dp$ et en appliquant les relations de Maxwell déjà croisées à l'exercice 2 on peut écrire

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Rightarrow l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow k = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

c) De l'équation d'état du gaz parfait $pV = nRT$ on déduit

$$l = \frac{TnR}{V} = P \quad \text{et} \quad k = -\frac{TnR}{P} = -V$$

Dès lors, on peut étudier la différentielle de U :

$$dU = T dS - P dV = C_V dT + (l - p) dV = C_V dT$$

Première loi de Joule : l'énergie interne molaire U_m d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$U_m = U_m(T) \quad dU_m = c_{v,m}(T) dT.$$

Le même raisonnement appliqué à l'enthalpie permet d'écrire

$$dH = T dS + V dp = C_P dT + (k + V) dp = C_P dT$$

Deuxième loi de Joule : l'enthalpie molaire H_m d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$H_m = H_m(T) \quad dH_m = c_{p,m}(T) dT.$$

3. Il s'agit simplement d'intégrer les relations $dU = C_V dT$ et $dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$ de sorte qu'on obtient

$$U = C_V T + \text{cte} \\ S = C_V \ln(T) + nR \ln(V) + \text{cte}'.$$

et la constante importe peu puisqu'on sera généralement amenés à calculer des différences ΔU et ΔS .

4. Pour ce qui est de la capacité du gaz parfait monoatomique à volume constant on peut la déduire de l'énergie. Celle-ci, par théorème d'équipartition, vaut

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

le 3 provenant des trois degrés de liberté de translation d'un point dans l'espace. La capacité thermique à volume constant donne

$$dU = C_V dT = \frac{3Nk_B}{2} = \frac{3nR}{2}$$

Pour le gaz parfait la relation de Mayer se calcule trivialement :

$$dH = C_P dT \\ = dU + d(PV) = C_V dT + nR dT$$

d'où

$$C_P = C_V + nR = \frac{5nR}{2}$$

Remarque : Dans le cas général la relation de Mayer s'exprime :

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n}$$

Pour le gaz diatomique cela se corse un petit peu ! Les degré de liberté se dégèle peu à peu et on retiendra, à température ambiante,

$$C_V = \frac{5nR}{2}$$

5. Cette fois-ci, on suppose que l'on a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$$

et ces relations pour C_P et C_V via les dérivées croisées.

Pour trouver l'équation d'état de système, on utilise les identités reliant U et H à P, V, T :

$$dU = T dS - P dV = C_V dT + (l - P) dV \quad \text{et on a donc} \quad l = P;$$

$$dH = T dS + V dP = C_P dT + (k + V) dP \quad \text{et on a donc} \quad k = -V.$$

Pour pouvoir remonter à l'équation d'état, on va utiliser l'égalité des dérivées croisées de l'entropie :

$$\frac{1}{T} \underbrace{\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T}_{=0} = \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad \frac{1}{T} \underbrace{\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T}_{=0} = - \left(\frac{\partial(V/T)}{\partial T} \right)_V$$

Donc on a $P/T = f(V)$ et $V/T = g(P)$ avec f et g des fonctions de régularité appropriée ne dépendant que d'une seule variable. De là on peut écrire, $T = f(V)/P = g(P)/V$, soit :

$$Vf(V) = Pg(P) = \text{cte}$$

En effet, chaque côté de l'équation dépend de variables différentes donc doit être constant pour respecter l'égalité (on peut le comprendre aussi en dérivant). De là on en déduit par exemple :

$$\frac{P}{T} = \frac{\text{cte}}{V} \\ PV = \text{cte}T$$

Sachant que le volume est une variable extensive, la constante doit l'être aussi. Elle doit alors être proportionnelle au nombre de particules N - dernière variable extensive du système indépendante de P, V et T - avec un coefficient de proportionnalité A .

Ce coefficient est alors celui déterminé par l'expérience, c'est k_B la constante de Boltzmann. On peut aussi voir que cela fait coïncider les définitions des températures cinétique (cf. exercice précédent) et thermodynamique (celle dont la définition est donnée par l'identité thermodynamique, ou comme multiplicateur de Lagrange en physique statistique) qui étaient jusque là *a priori* indépendantes. Dans ce cas, on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits, et on voit que les deux lois de Joules sont strictement équivalentes à la donnée de cette équation d'état.

Exercice 6 – Description des gaz réels — Gaz de Van der Waals

Le modèle du gaz parfait reste valable tant que le gaz est suffisamment dilué pour que les interactions moléculaires puissent être négligées — la question étant : devant quoi ? Dans le cas contraire, il convient de modifier l'équation d'état.

1. Développement du viriel (Question facultative en première lecture)

a) En reprenant le raisonnement du viriel de Clausius (Ex. 4, Q.4), montrer que l'équation d'état doit alors être modifiée comme

$$PV = N \left[k_B T + \frac{1}{3} \mathcal{V}_{\text{int},i} \right], \quad \text{avec} \quad \mathcal{V}_{\text{int},i} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i, \text{ voisins}} \left\langle r_{ij} \frac{du}{dr_{ij}} \right\rangle,$$

où $\mathcal{V}_{\text{int},i}$, le viriel intérieur pour une seule particule i , représente l'énergie d'interaction intermoléculaire moyenne par particule, et $u(r_{ij})$ est l'énergie d'interaction à distance r_{ij} des molécules i et j .

b) De quoi dépend $\mathcal{V}_{\text{int},i}$? Justifier que l'on puisse faire un développement en puissances de la densité, dit **développement du viriel**, à l'équation des gaz parfaits sous la forme :

$$PV = Nk_B T \left[1 + B_1(T) \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right].$$

2. Gaz de Van der Waals

Une modélisation usuelle des gaz réels est l'**équation d'état de Van der Waals**[†] :

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T$$

a) En considérant la forme du potentiel d'interaction moléculaire, donner la signification physique des termes faisant intervenir les constantes a et b . À quelles conditions un gaz de Van der Waals peut être considéré comme parfait ?

b) Montrer que l'équation de Van der Waals se ramène à un développement du viriel et donner l'expression de $B_1(T)$.

c) À partir de l'expression de $P(V)$, donner l'allure des isothermes de Van der Waals dans le plan P - V . Montrer qu'il existe une température T_c pour laquelle l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente horizontale, appelé **point critique** et en donner les coordonnées (P_c, V_c) [‡].

d) Réécrire l'équation d'état en fonction des variables réduites $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$ et $V_r = V/V_c$. Quel est l'intérêt de cette transformation ?

[†] On peut passer du viriel à l'équation d'état de Van der Waals, cf. DGLR, *Phys. Statistique*, V.C p. 704.

[‡] On verra dans le TD sur les transitions de phase comment la transition liquide-vapeur apparaît dans le gaz de Van der Waals.

e) En utilisant les résultats de l'exercice précédent sur l'expression de l et k , donner les expressions de l'énergie interne et de l'entropie d'un gaz de Van der Waals. On considérera travailler sur une plage de températures où C_v ne dépend pas de T .

Indication : *On avait trouvé $l = T(\partial P/\partial V)_V$ et $k = T(\partial V/\partial T)_P$.*

Corrigé 6 – Description des gaz réels — Gaz de Van der Waals

1. Développement du viriel

a) Nous avons trouvé précédemment que les théorèmes du viriel et d'équipartition impliquaient que :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = -\frac{1}{2} (\mathcal{V}_{\text{ext}} + \mathcal{V}_{\text{int}}), \quad \text{avec} \quad \langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} Nk_B T \quad \text{et} \quad \mathcal{V}_{\text{ext}} = -3PV,$$

et on obtient donc :

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \mathcal{V}_{\text{int}}, \quad \text{avec} \quad \mathcal{V}_{\text{int}} = \sum_{ij} \left\langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{i \rightarrow j} \right\rangle.$$

Ensuite, en remarquant que $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ et $\vec{F}_{i \rightarrow j} = -\vec{F}_{j \rightarrow i}$, on peut symétriser la somme comme

$$\mathcal{V}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{i \rightarrow j} + \vec{r}_j \cdot \vec{F}_{j \rightarrow i} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left\langle \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{i \rightarrow j} \right\rangle,$$

et dans l'hypothèse où les particules sont identiques, on peut réécrire $\mathcal{V}_{\text{int}} = N\mathcal{V}_{\text{int},i}$. Enfin, en supposant que la force d'interaction de paires est conservative et centrale,

on a que $\vec{F}_{i \rightarrow j} = -\frac{du}{dr_{ij}} \hat{e}_{ij}$ et donc que

$$\mathcal{V}_{\text{int},i} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i, \text{ voisins}} \left\langle r_{ij} \frac{du}{dr_{ij}} \right\rangle.$$

$u(r_{ij})$ est typiquement répulsif à courte distance et attractif à longue distance (voir Q2 A)).

b) $\mathcal{V}_{\text{int},i}$ dépend du nombre de particules N (il est même proportionnel au nombre de voisins : $N - 1$), et peut a priori dépendre de la température T et du volume V (indirectement de par le r_{ij} dans la moyenne). Comme $\mathcal{V}_{\text{int},i}$ tout comme $k_B T$ sont des quantités intensives, on peut écrire la dépendance de $\mathcal{V}_{\text{int},i}$ en fonction de variables elle-mêmes intensives uniquement, nommément : T et N/V la densité. On peut ainsi écrire $\mathcal{V}_{\text{int},i}$ comme un développement sur la densité N/V dont les coefficients dépendent de la température T uniquement.

Le gaz parfait étant le comportement limite du gaz réel aux faibles densités, $\mathcal{V}_{\text{int},i} \xrightarrow{N/V \rightarrow 0} 0$, et le reste s'écrit comme énoncé.

2. Gaz de Van der Waals

a) La loi proposée ressemble à la loi des gaz parfaits corrigée par une pression et un volume effectif :

$$P_{\text{eff}}V_{\text{eff}} = Nk_{\text{B}}T \quad \text{avec} \quad V_{\text{eff}} = V - Nb \quad \text{et} \quad P_{\text{eff}} = P + a\frac{N^2}{V^2}.$$

- D'une part, le volume effectivement accessible à une particule donnée V_{eff} est plus faible du fait qu'elle est **repoussée à courte distance** par ses congénères et donc que toutes les molécules ne peuvent occuper un volume V inférieur à leur 'volume propre' b .
- D'autre part, la pression ressentie dans le fluide pour une particule donnée P_{eff} est plus élevée du fait qu'elle est **attirée à longue distance** par ses congénères et le terme correctif est nécessairement proportionnel au nombre d'interaction qui varie en la densité du gaz au carré.

Comme illustré sur la Figure 6, le potentiel d'interaction moléculaire $u(r_{ij})$ est typiquement :

- répulsif à courte distance (voire infini sur des distances inférieures au volume propre des particules), à cause de la répulsion des couches électroniques de valence,
- attractif à longue distance (et tend vers 0 à l'infini), à cause aux forces d'attraction intermoléculaires (type Van der Waals en r^{-6}).

Le potentiel de de Lennard-Jones pour lequel

$$\mathcal{E}_{\text{p}}(r) = \mathcal{E}_{\text{min}} \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right]$$

est l'un des plus connus (le terme en puissance 12 est arbitraire et défini ainsi pour la simplicité du calcul (x^6)² = x^{12}).

Ainsi, afin que le gaz soit considéré comme parfait, il faut que :

- $V_{\text{eff}} \simeq V_{\text{GP}}$, soit $\frac{N}{V} \ll b$: le gaz doit être peu dense ;
- $P_{\text{ext}} \simeq P_{\text{GP}}$, soit $a\frac{N^2}{V^2} \ll P_{\text{GP}} = Nk_{\text{B}}T$ et donc $\frac{N}{V} \ll \frac{k_{\text{B}}T}{a}$, ce qui est encore une condition de basse densité mais aussi de haute température.

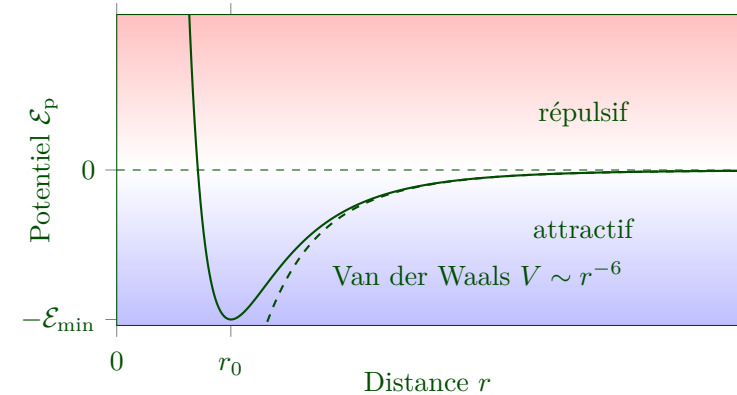


Figure 6 – Potentiel d'interaction typique entre deux atomes dans un gaz réel.

b) Partant de l'équation d'état du gaz de Van der Waals, on écrit la pression comme fonction de la densité N/V :

$$P = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V - Nb} - a\frac{N^2}{V^2} = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V} \left[\left(1 - b\frac{N}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{k_{\text{B}}T} \frac{N}{V} \right]$$

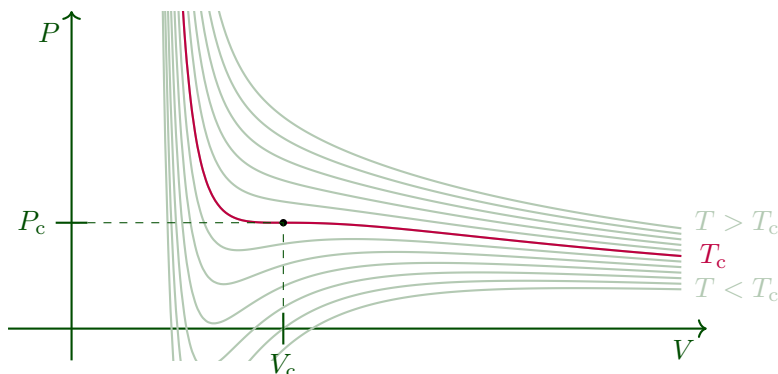
On reconnaît une forme assez proche du développement du Viriel. Reste à développer, aux faibles densités, le terme en $(1 - b\frac{N}{V})^{-1}$ de sorte que

$$PV = Nk_{\text{B}}T \left[\sum_{k \geq 0} \left(b\frac{N}{V}\right)^k - \frac{a}{k_{\text{B}}T} \frac{N}{V} \right]$$

et au premier ordre (pour obtenir $B_1(T)$) on a :

$$PV = Nk_{\text{B}}T \left[1 + b\frac{N}{V} - \frac{a}{k_{\text{B}}T} \frac{N}{V} \right] \quad i.e. \quad \boxed{B_1(T) = b - \frac{a}{k_{\text{B}}T}}$$

c) Reprenant l'expression de $P(V)$ de la question précédente, à température fixée, on voit que la pression d'un gaz de Van der Waals est la somme de deux termes : l'un positif en $(V - Nb)^{-1}$ et l'autre négatif en V^{-2} . Par conséquent, les isothermes de Van der Waals sont telles que $P \rightarrow +\infty$ avec un comportement en $1/x$ quand $V \rightarrow Nb$, et ce quelle que soit la température. Aux grands volumes $V \rightarrow +\infty$, le terme dominant est encore le premier, de sorte que $P \sim Nk_{\text{B}}T/V$. On retrouve d'ailleurs là le fait que **le gaz parfait est la limite des gaz réels aux faibles densités**. Enfin, dans les régimes intermédiaires, selon la valeur de T , la contribution de la pression interne sera sensible ou pas. Dans le premier cas, c'est-à-dire à basse température, il apparaît une portion de courbe pour laquelle la pression augmente avec le volume. Dans le cas contraire, l'isotherme est proche de l'hyperbole des gaz parfaits - à l'effet du covolume près. Voir la Figure 25.

Figure 7 – Isothermes de Van der Waals dans le plan (P, V)

Ledit point d'inflexion à tangente horizontale impose l'annulation des deux premières dérivées de $p(V)$:


$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = -\frac{k_B T}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_T = \frac{2k_B T}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

La combinaison de ces deux équations implique

$$\frac{2}{V_c - b} = \frac{3}{V_c} \quad \text{i.e.} \quad V_c = 3b.$$

Puis, en réinjectant dans chacune d'entre elles, on obtient les expressions des température et pression critiques et ainsi les coordonnées dudit point d'intérêt :

$$\boxed{V_c = 3b} \quad \boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}} \quad \boxed{P_c = \frac{a}{27b^2}}$$

 $T_c \sim 5 \text{ K}$ pour l'hélium, quelques 130 K pour l'air et au-delà des centaines de Kelvin pour la plupart des autres molécules (eau, ammoniac, benzène, ...)

d) On force l'apparition des variables réduites dans l'équation d'état $P = P_r P_c$, $T = T_r T_c$ et $V = V_r V_c$:

$$\begin{aligned} \left(P_r P_c + \frac{a}{V_r^2 V_c^2} \right) (V_r V_c - b) &= k_B T_r T_c \\ \left(P_r \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{V_r^2 (3b)^2} \right) (V_r 3b - b) &= R T_r \frac{8a}{27Rb} \\ \frac{a}{27b^2} \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) b(3V_r - 1) &= \frac{8a}{27b} T_r \\ \left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) &= 8T_r \end{aligned}$$

L'intérêt de cette écriture est qu'elle est universelle : **indépendante des valeurs des coefficients a et b , elle est donc indépendante du gaz**. Sous cette forme, le réseau d'isotherme est le même pour tous les gaz. Ceci rejoint l'idée du principe des états correspondants, qui est l'idée d'avoir une équation d'état unique pour l'ensemble des gaz, ce qui n'est pas le cas en réalité mais peut être vérifié dans certains régimes. En effet, ceci n'est encore qu'une approximation et l'équation de Van der Waals décrit assez mal les gaz... Par contre, nous verrons dans le prochain TD qu'elle contient les germes d'une interprétation qualitative de la transition liquide-vapeur !

e) Pour un gaz de Van der Waals, l'expression de la pression P montre que

$$l = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = T \frac{Nk_B}{V - Nb} = P + \frac{aN^2}{V^2}$$

En injectant dans les différentielles de U et S on obtient

$$dU = C_V dT + aN^2 \frac{dV}{V^2} \quad \text{et} \quad dS = C_V \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V - Nb}$$

Soit en intégrant

$$U = C_V T - \frac{aN^2}{V} + \text{cte} \quad \text{et} \quad S = C_V \ln(T) + Nk_B \ln(V - Nb) + \text{cte}$$

Remarque : le covolume n a d'influence que sur l'entropie alors que le terme a dû aux interaction impacte lui exclusivement l'énergie interne du gaz.

TD2

Principes de la thermodynamique

Bibliographie

- Fillette, Froustey, Roussille (FFR), *Physique pour l'agrégation*, deBoek, 2023, Ch. 16. "Transformations d'un système thermodynamique".
- Cardini et al., *Physique tout-en-un PCSI*, Dunod (peu importe l'édition), Ch. "Énergie échangée par un système au cours d'une transformation", "Premier principe" et "Deuxième principe".
- Diu, Guthman, Lederer, Roulet (DGLR), *Thermodynamique*, Hermann, 2007, Ch. 3 et 5.
- Choimet, *Thermodynamique PC-PSI*, Le Nouveaux précis, Bréal, 2004, Ch. 2 "Potentiels thermodynamiques".

Exercice 7 – Transformations et équilibre thermodynamique

L'objet de cette seconde partie du TD de thermodynamique est de décrire l'évolution d'un système lors d'une **transformation thermodynamique** ainsi que la notion d'**équilibre thermodynamique**. C'est ici l'occasion de préciser quelques définitions :

1. Qu'appelle-t-on **équilibre thermodynamique** ? Les systèmes thermodynamiques évoluent-ils toujours spontanément vers l'équilibre ? Si non, donner des contre-exemples.
2. À quelles conditions sur (T, P, μ) et sur la nature des parois d'un système non isolé a-t-on équilibre ?
3. Rappeler la définition rigoureuse d'un **thermostat**. Par analogie avec cette notion et en considérant les différents couples de variables conjuguées, définissez les notions de réservoir de volume et de particules. Comment de tels réservoirs sont-ils réalisés en pratique ?
4. La notion de transformation va être fondamentale dans la suite du TD.
 - a) Définir la notion de **transformation thermodynamique**.
 - b) Qu'est-ce qu'une **transformation quasi-statique** ? Comment la réaliser concrètement ?
 - c) Qu'est-ce qu'une **transformation réversible** ? Comment la réaliser concrètement ? Citer des facteurs d'irréversibilité.
 - d) Citer un exemple de transformation quasi-statique et réversible, de transformation quasi-statique mais pas réversible, de transformation réversible mais pas quasi-statique.

5. Certaines transformation servent régulièrement de modèle idéal aux transformations réelles rencontrées en thermodynamique. Définir les transformations isochore, isobare, monobare, isentropique, adiabatique, isotherme et monotherme. Pour chacune, imaginer un moyen expérimental de la mettre en œuvre.

Corrigé 7 – Transformations et principes de la thermodynamique

1.

Un système est à l'**équilibre thermodynamique** si ces deux conditions sont vraies :

- **Stationnarité** : ses *paramètres d'état ne varient pas spontanément* ;
- **Uniformité** : ses *paramètres d'état sont uniformes sur toute son étendue* et qu'il n'y a donc *pas de flux macroscopique* qui leur est associé, ni au sein du système, ni vers l'extérieur.

L'évolution spontanée vers l'équilibre n'est pas toujours possible :

- certains systèmes, même isolés, sont instationnaires par nature ;
Exemple : les oscillateurs.
- un système peut être forcé à être dans un état non uniforme ou non stationnaire si les conditions imposées par l'extérieur le sont aussi ;
Exemple : une barre de cuivre à laquelle on impose deux températures différentes de part en part possède une température non uniforme et un flux de transfert thermique non nul !

Globalement, en thermodynamique, on pourra considérer que dès lors que les conditions imposées par l'extérieur sont stationnaires et uniformes, un système thermodynamique évolue spontanément vers l'équilibre.

2. Pour un système non isolé (il y a échange d'énergie) au repos (pas d'oscillations), les conditions nécessaires pour être à l'équilibre sont :

- pour les transferts thermiques, selon si l'enceinte a
 - **parois athermanes** : il n'y a pas de transferts thermiques,
 - **parois diathermanes**, il doit y avoir **équilibre thermique** : $T = T_{\text{ext}}$,
- pour les travaux mécaniques, selon si l'enceinte a
 - **parois immobiles** : il n'y a pas de travaux mécaniques,
 - **parois mobiles**, il doit y avoir **équilibre mécanique** : $P = P_{\text{ext}}$,
- pour les réactions chimiques, selon si l'enceinte a
 - **parois imperméables** : il n'y a pas de travaux chimiques,
 - **parois poreuses**, il doit y avoir **équilibre chimique** : $\mu = \mu_{\text{ext}}$,
- *etc.* pour les autres travaux $x dX$...

3. Lors de l'échange d'énergie avec l'extérieur, T_{ext} , P_{ext} , et μ_{ext} pourraient varier avant d'atteindre l'équilibre. Les réservoirs permettent d'imposer T_{ext} , P_{ext} , μ_{ext} *constants* au système.

Un **thermostat** est un **réservoir d'entropie**, c'est à dire un système capable d'échanger de l'énergie avec d'autres systèmes sous forme de transfert thermique sans que sa température à lui n'en soit modifiée.

Dans la pratique, c'est un système de capacité thermique totale largement supérieure à celle du système étudié de sorte que l'énergie échangée pour thermaliser le système entraîne, du point de vue du thermostat, une variation d'énergie — donc de température — négligeable.

Par analogie :

Un **barostat**[†] est un **réservoir de volume**, c'est à dire un système capable d'échanger du volume sans que sa pression n'en soit modifiée.

Un **chémostat**[†] est un **réservoir de particules**, c'est à dire un système capable d'échanger des particules sans que son potentiel chimique n'en soit modifiée.

4. a)

Une **transformation thermodynamique** est un processus qui modifie l'état du système d'un état initial d'équilibre vers un état final d'équilibre par modification du milieu extérieur ou d'une contrainte.

Entre l'état initial et l'état final le système est éventuellement « hors équilibre ». Ses paramètres d'état sont alors non uniformes, voire non définis.

b)

Une **transformation quasi-statique** est une transformation au cours de laquelle le système se trouve constamment dans un **état d'équilibre interne** (variables d'état uniformes et variant continument à l'intérieur du système).

Concrètement, une transformation quasi-statique est réalisée en faisant évoluer suffisamment lentement les paramètres extérieurs pour que le système soit toujours à l'équilibre.

c)

[†] Appellations non standard.

Une **transformation réversible** est une transformation quasi-statique au cours de laquelle le système se trouve constamment dans un **état d'équilibre avec le milieu extérieur** (variables d'état uniformes et variant continument à l'intérieur et l'extérieur du système).

Concrètement, une transformation réversible, si elle est effectuée dans le sens inverse, partant de l'état final, rétablit l'état initial du système et également du milieu extérieur. On entend par là une évolution inverse des paramètres du système, des paramètres du milieu extérieur et de tous les échanges d'énergie ou de matière entre le système et l'extérieur et au sein du système.


Tout déséquilibre du système provoque une **évolution irréversible** du système. Souvent une évolution trop rapide (à-coup) peut en être la cause. Ainsi les causes d'irréversibilité sont :

- **déséquilibre thermique** : la pression n'est plus uniforme et / ou définie à l'échelle du système et que les parois ne sont pas à l'équilibre mécanique (ex. frottements),
- **déséquilibre mécanique** : la température n'est plus uniforme et / ou définie à l'échelle du système et que les parois ne sont pas à l'équilibre thermique (ex. explosion),
- **déséquilibre chimique** : le potentiel chimique n'est plus uniforme et / ou défini à l'échelle du système et que les parois ne sont pas à l'équilibre chimique (ex. réaction chimique),
- **déséquilibre de X** ...

Ces inhomogénéités sont sources de **flux diffusifs / frottements** qui sont par essence non réversibles (voir TD de diffusion).

d) Si on gonfle lentement un ballon en poussant l'air d'un piston vers celui-ci, la transformation est quasi-statique et réversible. Si en revanche on laisse le ballon se dégonfler lentement dans l'air ambiant la transformation, même si elle est quasi-statique, n'est pas réversible. Enfin, une transformation réversible est nécessairement quasi-statique : la brutalité d'une transformation est source d'irréversibilité.

5. Voir tableau page suivante.



Transformation	Définition	Réalisation expérimentale
Isochore	$dV = 0$. V est constant au cours de la transformation	Parois rigides (nécessite un matériau parfaitement incompressible et indilatable, ce qui est théoriquement impossible, mais toujours considéré vrai pour les enceintes solides)
Isobare	$dP = 0$. P est constante au cours de la transformation	Contact parfait avec un barostat avec équilibre mécanique à tout instant. Ex : casserole d'eau chauffée au contact de la pression atmosphérique.
Monobare	$dP_{\text{ext}} = 0$. P_{ext} au contact du système est constante, mais $P \neq P_{\text{ext}}$, et $dP \neq 0$.	Contact imparfait avec un barostat hors équilibre mécanique. Ex : implosion d'un volume de gaz sous la mer.
Isentropique	$dS = 0$. S est constante au cours de la transformation	Adiabatique + Réversible = Iso- S .
↔ Adiabatique	$\delta S_{\text{ech}} = 0$. $\delta Q = 0$. Pas d'échange de chaleur au cours de la transformation.	Paroi athermane (en réalité, parois isolantes telles que les transferts thermiques sont lents devant la durée de la transformation) Ex : compression d'un gaz dans un piston aux parois isolantes.
↔ Réversible	$\delta S_{\text{cre}} = 0$.	Transformation sans à-coup pour laquelle diffusion (thermique, particulière...) et frottements sont lents. Ex : compression élastique d'un ressort.
Isotherme	$dT = 0$. T est constante au cours de la transformation	Contact parfait avec un thermostat avec équilibre thermique à tout instant. Echanges thermiques rapides, parois diathermes.
Monotherme	$dT_{\text{ext}} = 0$. T_{ext} au contact du système est constante, mais $T \neq T_{\text{ext}}$, et $dT \neq 0$.	Contact imparfait avec un thermostat hors équilibre thermique. Ex : compression brutale d'un gaz dans un piston aux parois conductrices.

Exercice 8 – Principes de la thermodynamique

L'objet de cette seconde partie du TD de thermodynamique est de décrire l'évolution d'un système lors d'une transformation. Idéalement, il s'agit de prévoir l'état final du système connaissant l'état initial, ou l'inverse, et de calculer les énergies échangées ou transformées pendant la transformation.

0. Principe zéro

Énoncer le principe zéro de la thermodynamique.

1. Premier principe

a) Énoncer le premier principe de la thermodynamique. À quelle notion fondamentale de physique est-il lié ?

b) Quelle est la version infinitésimale de ce principe, et à quelle(s) condition(s) peut-elle être écrite ? Quelle est dans ce cas l'expression des travaux ?

c) Considérons un système ne subissant que des travaux mécaniques. Y a-t-il une différence entre les travaux pris en compte dans l'énoncé du premier principe et les travaux pris en compte dans l'énoncé des théorèmes de l'énergie cinétique et de l'énergie mécanique ?

2. Second principe

a) Énoncer le second principe de la thermodynamique. À quelle nécessité physique répond-t-il ?

b) À l'aide des deux principes de la thermodynamique et des identités thermodynamiques, donner l'expression de δS_{cre} en fonction de T , T_{ext} , δQ , P , P_{ext} , dV , etc. Commenter les conditions de réversibilité dans le cas réversible et le sens des échanges dans le cas irréversible.

3. Troisième principe

La thermodynamique est souvent complétée par un troisième principe. L'énoncer.[†]

[†] La nécessité de ce troisième principe est apparue lors de la course aux basses températures dont le but initial était la liquéfaction des gaz [Oxygène liquide (90,2 K) par Cailletet en 1877, hydrogène liquide (20,4 K) par Dewar en 1898, hélium liquide (4,2 K) par Kamerlingh-Onnes en 1908]

Corrigé 8 – Principes de la thermodynamique

0. Principe zéro

Principe zéro : deux systèmes en équilibre avec un même troisième sont en équilibre thermodynamique entre eux.

Ce principe avait un intérêt historique pour définir la température par comparaison avec celle de corps connu (équilibre eau liquide – glace, température du corps humain, etc...) mais est tombé en désuétude depuis que celle-ci est définie via l'entropie.

1. Premier principe

a) Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie. Elle n'est pas créée *ex nihilo* mais peut prendre différentes formes et être éventuellement échangée avec le milieu extérieur :

Premier principe : l'énergie globale \mathcal{E}_{tot} d'un système thermodynamique s'écrit

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_m + U,$$

avec

- $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{p,\text{ext}}$ l'énergie mécanique macroscopique, décomposable en une énergie cinétique macroscopique et l'énergie potentielle macroscopique d'interaction avec l'extérieur,
- U la **fonction d'état énergie interne**.

Lors d'une transformation thermodynamique, la variation d'énergie du système est égale à l'énergie qu'il reçoit de l'extérieur :

$$\Delta \mathcal{E}_m + \Delta U = Q + W_{\text{ext}}^{(\text{nc})},$$

avec

- Q les transferts thermiques échangés de l'extérieur vers l'intérieur,
- $W_{\text{ext}}^{(\text{nc})}$ les travaux des forces non conservatives reçues du milieu extérieur vers le système.

Remarques :

- Les termes de gauche sont des variations d'énergies macroscopiques.
- Les termes de droite sont des termes d'échange.

C'est un non sens physique d'écrire ~~ΔW~~ ou ~~ΔQ~~ !

- Les grandeurs Q et $W_{\text{ext}}^{(\text{nc})}$ sont algébriques et comptées dans la 'convention du banquier' : si le système reçoit ou gagne, c'est positif, s'il fournit ou perd, c'est négatif.

- Dans la majorité des cas en thermodynamique, la variation d'énergie mécanique sera négligeable et la forme utile du premier principe sera $\Delta U = W_{\text{ext}}^{(\text{nc})} + Q$
- On admet donc par principe que U est une fonction d'état, ce qui n'est pas *a priori* évident. Sa valeur pourrait en effet dépendre des positions et vitesses de chaque composant, auquel cas U dépendrait du macro-état, mais aussi du micro-état.
- Dans cette version générale du premier principe, on prend également en compte les travaux chimiques (voir question suivante). Une autre formulation courante dans les livres de prépa et de considérer un système fermé, auquel cas il n'y aura pas de travaux en μdN s'il n'y a pas de réaction chimique / de transition de phase dans le système.

b) Pour une transformation infinitésimale, on peut toujours écrire le premier principe et l'identité thermodynamique

$$dU = \delta W_{\text{ext}}^{(\text{nc})} + \delta Q, \quad \text{et} \quad dU = T dS - P dV.$$

⚠ Attention ! L'identification $\delta W_{\text{ext}}^{(\text{nc})} \stackrel{?}{=} -P dV$ et $\delta Q \stackrel{?}{=} T dS$ ne tient que si la transformation est réversible et sans autre action que les forces de pression.

- pour les transferts thermiques,

$$\delta Q = T_{\text{ext}} \delta S_{\text{ech}}, \quad \text{et} \quad \delta Q_{\text{rev}} = T dS \quad \text{si équilibre thermique.}$$

Pour les autres travaux : $\delta W_{\text{ext}}^{(\text{nc})} = \delta W_P + \delta W_\chi + \delta W_x + \dots$

- pour les travaux de pression (attention, *a priori* $W_{\text{ext}}^{(\text{nc})} \neq W_P$),

$$\delta W_P = -P_{\text{ext}} dV, \quad \text{et} \quad \delta W_{P,\text{rev}} = -P dV \quad \text{si équilibre mécanique.}$$

- pour les travaux chimiques,

$$\delta W_\chi = \mu_{\text{ext}} dN, \quad \text{et} \quad \delta W_{\chi,\text{rev}} = \mu dN \quad \text{si équilibre chimique.}$$

- pour les autres travaux :

$$\delta W_x = x_{\text{ext}} dX, \quad \text{et} \quad \delta W_{x,\text{rev}} = x dX \quad \text{si équilibre réversible.}$$

Et en lien avec l'Exercice 7 :

- Dans la situation où la transformation est isentropique, isochore, iso- X , le terme d'échange est nul : $dW_x = 0$ (parois athermanes / rigides ...)
- Dans la situation où la transformation est monotherme, monobare, mono- x , x_{ext} est constant,
- Dans la situation où il y a équilibre réversible : $x_{\text{ext}} = x$ (parois diathermanes / mobiles ...)

À retenir absolument :

Les travaux et les transferts thermiques sont des termes d'**échange avec l'extérieur**. Leur expression dépend des valeurs de $T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \mu_{\text{ext}} \dots$ **au contact avec l'extérieur**, et pas forcément ~~celles du système~~.

c) L'énoncé du théorème de l'énergie cinétique inclut les travaux de toutes les actions mécaniques[†] :

$$\Delta \mathcal{E}_c = W_{\text{ext}} + W_{\text{int}},$$

tandis que l'énoncé du théorème de l'énergie mécanique n'inclut que celles des forces non-conservatives (toujours internes et externes)[‡] :

$$\Delta \mathcal{E}_m = \Delta(\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p) = W_{\text{ext}}^{(\text{nc})} + W_{\text{int}}^{(\text{nc})}.$$

Remarque délicate : pour un système uniquement mécanique, la différence entre premier principe et théorème de l'énergie mécanique donne :

$$d(U - \mathcal{E}_{c,\text{micro}} - \mathcal{E}_{p,\text{int}}) = \delta(Q - W_{\text{int}}^{(\text{nc})}).$$

Ainsi, on voit que pour un système isolé, $\delta Q = \delta W_{\text{int}}^{(\text{nc})} = 0$ et $U = \mathcal{E}_{c,\text{micro}} + \mathcal{E}_{p,\text{int}}$ à une constante près qui est l'énergie de cohésion des particules.

⚠ Attention ! On notera simplement W dans le premier principe par la suite. Sachez bien ce qui se cache dedans.

[†] On peut le retrouver par intégrale première du PFD :

$$d\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} \sum_i m_i d(\vec{v}_i^2) = \sum_i m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} \cdot d\vec{x}_i = \sum_i \left(\sum \vec{F}_{\text{ext} \rightarrow i} + \sum_j \vec{F}_{j \rightarrow i} \right) \cdot d\vec{x}_i = \delta W_{\text{ext}} + \delta W_{\text{int}}.$$

[‡] On peut séparer dans l'expression précédente les forces conservatives $\vec{F}_{\text{ext}/j \rightarrow i} = \vec{\nabla}_i \Phi_{\text{ext}/j \rightarrow i}$:

$$d\mathcal{E}_p = \sum_{i,j/\text{ext}} \Phi_{\text{ext}/j \rightarrow i} = \delta W_{\text{ext}}^{(c)} + \delta W_{\text{int}}^{(c)},$$

d'où le résultat.

2. Second principe

a) Le premier principe n'indique pas le sens d'évolution spontané des échanges thermodynamiques (il ne dit pas si un glaçon fondu se recondensera à température ambiante). En plus d'une loi de conservation, nous avons donc besoin d'un *critère d'évolution spontané*, qui est fourni par le second principe :

Second principe : il existe une fonction d'état extensive S , appelée *entropie*, dont la variation lors d'une évolution infinitésimale du système s'écrit :

$$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{cre}},$$

avec

- S_{ech} l'**entropie échangée**, qui vaut T_{ext} : $\delta S_{\text{ech}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$,
- S_{cre} l'**entropie créée**, qui est toujours positive ou nulle :
 - $S_{\text{cre}} > 0$ pour une **transformation irréversible**,
 - $S_{\text{cre}} = 0$ pour une **transformation réversible**.

Remarques :

- L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter, puisqu'en l'absence d'échange $\Delta S = S_{\text{cre}} \geq 0$.
- Le second principe, via cette inégalité sur l'entropie créée, fournit un sens d'évolution spontané du temps nécessaire pour décrire les processus irréversibles.

b)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN - \frac{x}{T} dX$$

et

$$dU = \delta W_{\text{ext}} + \delta Q = T_{\text{ext}} \delta S_{\text{ech}} - P_{\text{ext}} dV + \mu_{\text{ext}} dN + x_{\text{ext}} dX$$

Ce qui donne :

$$\delta S_{\text{cre}} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \right) \delta Q + \frac{1}{T} (P - P_{\text{ext}}) dV - \frac{1}{T} (\mu - \mu_{\text{ext}}) dN - \frac{1}{T} (x - x_{\text{ext}}) dX \geq 0.$$

Dans le cas réversible, on retrouve les résultats précédents, pour avoir transformation réversible, il faut soit équilibre thermique ou adiabatique *etc.*

3. Pour finir le troisième principe de la thermodynamique est le suivant :

Troisième principe : l'entropie de tout corps pur dans l'état de **crystal parfait** est nulle à la température de 0 K.

Exercice 9 – Du postulat de la thermodynamique au second principe

Remarque : L'objet de cet exercice est de montrer que le postulat fondamental de la thermodynamique est suffisant pour montrer les principes de la thermodynamique. Il est tout à fait dispensable en première lecture.

Les principes de la thermodynamiques sont généralement vus comme la base de la construction de toute cette branche de la physique (c'est en tout cas comme ça qu'elle est présentée en prépa). Cette vision n'est pas fautive mais c'est un point de vue que nous n'avons pas adopté dans le début de ce TD puisque nous avons affirmé qu'elle pouvait être entièrement fondée sur un postulat fondamental énoncé au TD n°1.

1. Rappeler l'énoncé du premier principe de la thermodynamique. Que nous apprend-t-il de plus que le postulat fondamental ? Dans la suite nous montrons que le second principe peut être démontré à partir du postulat fondamental.

2. Que nous apprend le postulat fondamental sur la variation d'entropie lors d'une transformation d'un système isolé ?

3. Dans le cas où un système isolé subit une transformation réversible, montrer que la variation d'entropie est nulle.

4. Considérons maintenant le système au contact d'un réservoir de volume, de particule, et d'énergie. On écrit (U, V, n, x) les variables primitives du système et (U_r, V_r, n_r, x_r) celles du réservoir. Quel travail reçoit le système du réservoir ? Même question pour le transfert thermique.

Indication : $W = P_r \Delta V_r + X_r \Delta x_r - \mu_r \Delta n_r$ et $Q = \Delta U - W$.

5. Intégrer en justifiant que c'est possible la différentielle de l'entropie du réservoir pour obtenir la variation macroscopique d'entropie ΔS_r .

6. Que dire de l'univers { système + réservoir } ? Quel lien peut-on alors écrire entre ΔU et ΔU_r ?

7. Dédurre des deux questions précédentes que $\Delta S_r = -Q/T_r$.

8. En considérant l'univers, montrer que

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_r} \quad \text{et égalité dans le cas réversible}$$

9. Que devient cet énoncé si le système n'est pas au contact d'un réservoir d'énergie mais subit une transformation monotherme ?

10. Prolonger le résultat à un milieu extérieur quelconque dont la température varie d'abord par sauts discrets, puis de manière continue.

Indication : *Le milieu quelconque peut-il se ramener à une succession continue de réservoir à différentes températures ? - L'expression devient $\int_{i \rightarrow f} \delta Q/T_{\text{ext}}$*

11. Montrer qu'on aboutit au second principe de la thermodynamique.

12. Montrer que le troisième principe est lui aussi inclus dans l'énoncé du postulat fondamental.

Corrigé 9 – Du postulat de la thermodynamique au second principe

1. Dans ce développement de la thermodynamique, l'apport du premier principe est de réduire la différence entre variation d'énergie interne et travail à un unique terme. Autrement formulé, il permet de définir le transfert thermique Q .

2. Le postulat fondamental nous enseigne que l'entropie atteint toujours son maximum compatible avec les contraintes imposées au système.

Considérons un système isolé dans un état initial (i) pour lequel l'entropie à l'équilibre est à son maximum sous contraintes S_i . Lors d'une transformation de ce système l'entropie évolue éventuellement vers une nouvelle valeur S_f , maximum de S dans ce nouvel état final (f). Or, le système étant isolé, les seules transformations possibles sont effectuées par relâchement d'une contrainte (par exemple libérer l'accès à un volume jusqu'ici condamné)[†]. Dans ce cas, l'état initial est toujours accessible lorsque le système est dans l'état final, même s'il n'est plus favorable a priori. Par exemple, prenons la détente de Joule Gay-Lussac : lorsque la cloison qui divise initialement le volume total en deux est retirée on pourrait imaginer que les particules restent toutes dans l'état initial. L'expérience montre que ça n'est pas ce qui arrive, mais c'est un micro-état possible. On comprend alors que la valeur d'entropie $S = S_i$ est toujours accessible, y compris lorsque le système est dans l'état (f) de sorte que S_f , maximum d'entropie dans cet état est nécessairement plus grand ou égal à S_i .

On conclue en particulier que "l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter".

3. Considérons une transformation réversible du système isolé précédent d'un état (i) d'entropie S_i à un état (f) d'entropie S_f . D'après la question précédente il faut nécessairement pour que cette transformation puisse avoir lieu que $S_i \leq S_f$. Comme de plus la transformation est réversible, le passage de (f) à (i) est licite ce qui implique que $S_f \leq S_i$. L'un dans l'autre nous écrivons

$$S_i = S_f \quad \text{et} \quad \Delta S = 0.$$

4. La réponse était donnée en indication.

5. La différentielle de l'entropie du réservoir donne

$$dS_r = \frac{1}{T_r} dU_r + \frac{p_r}{T_r} dV_r + \frac{X_r}{T_r} dx_r - \frac{\mu_r}{T_r} dn_r$$

Comme pour le réservoir les grandeurs p_r , X_r , μ_r et T_r sont constante on peut intégrer

[†] On peut se convaincre que c'est vrai car en effet les transformations d'un système isolé sont très contraintes puisqu'on ne peut pas lui apporter d'énergie, donc en particulier pas de travail de force de pression, ni de transfert thermique, ni de travail chimique... On conçoit bien qu'on ne peut pas faire grand chose d'autre que de libérer une contrainte préexistante.

sans problème la relation précédente pour obtenir

$$\Delta S_r = \frac{1}{T_r} \Delta U_r + \frac{p_r}{T_r} \Delta V_r + \frac{X_r}{T_r} \Delta x_r - \frac{\mu_r}{T_r} \Delta n_r$$

6. Le système { système étudié + réservoir } est isolé de sorte que $\Delta(U+U_r) = 0 \Rightarrow \Delta U = -\Delta U_r$.

7. On a alors avec la relation de la question :

$$\Delta U = -T_r \Delta S_r - \underbrace{p_r \Delta V_r + X_r \Delta x_r}_W - \underbrace{\mu_r \Delta n_r}_{W^x} \quad \text{donc} \quad Q = -T_r \Delta S_r.$$

8. D'après le principe fondamental l'entropie d'un système isolé ne peut que croître (pas d'échange donc $\Delta S = S_{\text{cre}} \geq 0$). C'est ici le cas de l'univers de sorte que $\Delta(S + S_r) \geq 0$ donc

$$\Delta S \geq -\Delta S_r = \frac{Q}{T_r}$$

et égalité si la transformation est réversible.

9. La seule hypothèse qui est vraiment nécessaire est le fait que la température du milieu extérieur au contact du système étudié doit être constante. Ainsi, s'il n'est pas au contact d'un thermostat mais que la transformation est monotherme on aura aussi

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \quad \text{et égalité si la transformation est réversible.}$$

10. Si enfin la température extérieur varie, par extensivité il suffira de sommer sur chaque variation de T pour écrire enfin :

$$\Delta S \geq \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \quad \text{et égalité si la transformation est réversible.}$$

Bien sûr l'inégalité précédente peut s'écrire comme $\Delta S = \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_c$ avec $S_c \geq 0$ et ce nouveau terme est bien l'entropie créée puisque par construction on avait étudié jusque là tous les échanges d'entropie entre le système et l'extérieur.

11. Un système thermodynamique en équilibre au moins interne admet une fonction d'état extensive et additive qui mesure son désordre interne : l'entropie. Lors d'une transformation la variation d'entropie du système est la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création où

- l'entropie échangée est liée au transfert thermique reçu par le système $\delta S_e = \delta Q/T_{\text{ext}}$.
- L'entropie créée est nulle pour une transformation réversible et positive strictement pour une transformation irréversible.

Exercice 10 – Les lois de Laplace

Un gaz parfait est enfermé dans une enceinte adiabatique surmontée d'un piston athermane (*i.e.* qui ne transmet par la chaleur). A l'état initial, les n moles de ce gaz se trouvent à la température T_0 sous la pression P_0 (voir Figure 8). 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 frottement dans l'enceinte.

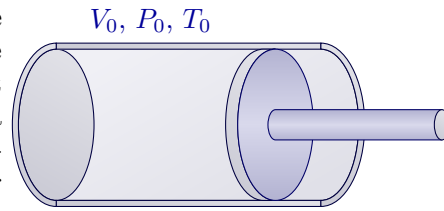


Figure 8 – Situation d'étude pour les lois de Laplace

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 pression gaz à un instant quelconque de la transformation. On introduira $\gamma = c_{P,m}/c_{V,m} = 1,4$.

2. Exprimer alors la relation liant T_0, P_0, T_1, P_1 et γ ; puis P_0, V_0, P_1, V_1 et γ et enfin T_0, V_0, T_1, V_1 et γ .

3. Exprimer, par un calcul direct, le travail échangé entre le gaz et le milieu extérieur.

4. Retrouver ce résultat grâce à un bilan énergétique.

On reprend maintenant une situation identique mais cette fois l'opérateur agit brutalement sur le piston de sorte que l'état final a même pression P_1 que précédemment mais des température et volume différents notés respectivement T_f et V_f . On appelle (V_{id}, P_{id}, T_{id}) les caractéristiques du système dans l'état final de la transformation idéale précédente.

5. Montrer que $V_f/V_{id} = T_f/T_{id}$.

6. On pose $P_1 = xP_0$ et $V_f = yV_{id}$ (donc aussi $T_f = yT_{id}$). Trouver une relation liant x et y .

7. Quelle est la valeur de y pour $x = 1$, $x = 0,5$ et $x = 2$? En déduire le tracé de la courbe $y(x)$. Commenter.

Corrigé 10 – Les lois de Laplace

1. D'après les données de l'énoncé :

- les parois sont adiabatiques donc $\delta Q = 0$, $\delta S_{\text{ech}} = 0$,
- le processus est très lent (quasi-statique) et constamment à l'équilibre mécanique $\delta W = \delta W_{P,\text{rev}} = -P dV$,
- on est donc réversible (pas de source d'irréversibilité) $\delta S_{\text{cre}} = 0$,
- et donc isentropique $dS = 0$,
- c'est un gaz parfait $PV = nRT$ et vérifiant également les lois de Joule :

$$dU = nc_{V,m} dT,$$

$$dH = nc_{P,m} dT.$$

Ainsi le premier principe donne :

$$dU = nc_{V,m} dT = -P dV,$$

$$dH = nc_{P,m} dT = V dP,$$

et pour un gaz parfait, $PV = nRT$, donc

$$c_{V,m} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V},$$

$$c_{P,m} \frac{dT}{T} = R \frac{dP}{P},$$

et par différentiation de la loi des GP, on a $\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$, d'où

$$c_{P,m} - c_{V,m} = R,$$

(relation de Mayer)

et en introduisant $\gamma = c_{P,m}/c_{V,m}$:

$$\gamma \frac{dT}{T} + (1 - \gamma) \frac{dP}{P} = 0,$$

dont on déduit en intégrant :

Loi de Laplace :

Un gaz parfait subissant une transformation **quasi-statique, isentropique** vérifie :

$$PV^\gamma = \text{cte},$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte},$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}.$$

Remarques :

- Il faut bien que γ (donc $c_{P,m}$ et $c_{V,m}$) soit constant pour la gamme de température étudié, ce qui est valable entre 10–1000 K environ.
- L'hypothèse adiabatique-réversible n'est pas nécessaire, isentropique suffit.

2. On en déduit donc :

$$T_0^\gamma P_0^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}, \quad P_1 V_1^\gamma = P_0 V_0^\gamma, \quad T_0 V_0^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}.$$

3. On a vu $\delta W = -P dV$ soit en utilisant la loi de Laplace

$$\delta W = -\text{cte} \frac{dV}{V^\gamma}$$

En intégrant il vient $W = \frac{\text{cte}}{\gamma-1} (V_1^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma})$ et en injectant à nouveau les lois de Laplace

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_0 V_0}{\gamma - 1}$$

4. Du premier principe on déduit $\Delta U = W + Q$ or ici la transformation étant adiabatique on a directement $Q = 0$ donc $W = \Delta U$. De plus, pour un gaz parfait de capacité thermique constante on a $\Delta U = n c_{v,m} \Delta T$ donc

$$W = \Delta U = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0)$$

qui est bien le même résultat que précédemment étant donnée $nRT = PV$.

5. La relation de l'énoncé découle simplement du fait qu'on travaille avec un gaz parfait dont la pression est la même ($P_f = P_{id}$) dans l'état final, que l'on considère la transformation idéale précédente ou la transformation brutale (réelle) :

$$\frac{V_f}{V_{id}} = \frac{nRT_f/P_f}{nRT_{id}/P_{id}} = \frac{T_f}{T_{id}}$$

6. D'après les données de l'énoncé, cette fois-ci :

- le processus n'est plus quasi-statique mais monobare, on a équilibre mécanique imparfait $\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P_f dV$,
- on est donc irréversible et non isentropique.

ainsi le premier principe s'écrit

$$n c_{v,m} (T_f - T_0) = \Delta U = W = -P_f (V_f - V_0).$$

dont on déduit avec la relation $c_{v,m} = R/\gamma - 1$ et $P_0 V_0 = nRT_0$:

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{P_0 V_0}{T_0} (T_f - T_0) = -P_f (V_f - V_0)$$

Par ailleurs, dans le cas idéal les lois de Laplace s'appliquent et on a immédiatement

$$V_{id} = V_0 x^{-1/\gamma} \quad \text{et} \quad T_{id} = T_0 x^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

L'objectif étant de faire apparaître les rapport de grandeur réelle sur idéale on écrit :

$$\frac{T_f}{T_0} - 1 = -(\gamma - 1)x \left(\frac{V_f}{V_0} - 1 \right).$$

et on remplace par

$$\frac{T_f}{T_0} = \frac{T_f}{T_{id}} \frac{T_{id}}{T_0} = y x^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \text{et} \quad \frac{V_f}{V_0} = \frac{V_f}{V_{id}} \frac{V_{id}}{V_0} = y x^{-1/\gamma},$$

on a ainsi

$$y x^{-\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 = -(\gamma - 1)x(y x^{-1/\gamma} - 1),$$

soit en fin de compte :

$$y = \frac{1 + (\gamma - 1)x}{\gamma} x^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

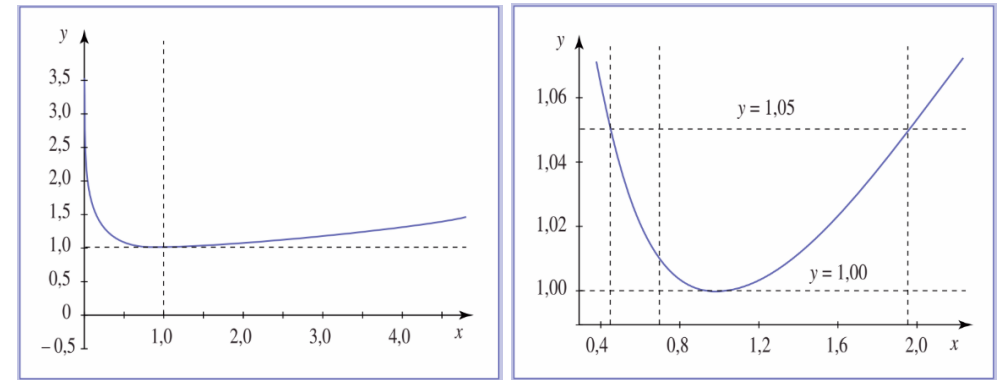


Figure 9 – Courbe $y = f(x)$ représentant le rapport des volumes et températures dans les cas idéal et réel en fonction du rapport des pressions

7. Pour $x = 1$ on obtient $y = 1$ ce qui est rassurant. Pour $x = 0,5$ il vient $y = 1,045$ et pour $x = 2$ on a $y = 1,055$. L'allure de la courbe est donnée sur la figure 9. Sur la même figure on constate que pour avoir $y < 1,05$ il faut garder $0,48 < x < 1,94$. Cela signifie que pour avoir des résultats corrects à 5% près, il est possible de faire l'hypothèse que la transformation est lente tant que la pression finale est comprise entre $P_0/2$ et $2P_0$.

En conclusion cet exercice donne un aperçu du domaine de validité des lois de Laplace lorsqu'on s'éloigne des hypothèses strictes de leur application.

Exercice 11 – Transformation polytropique. Modélisation d'une compression réelle

Pour modéliser une transformation réelle, on utilise fréquemment une transformation générique définie par la relation $pV^k = \text{cte}$ et appelée *transformation polytropique*. Selon la valeur donnée au coefficient k , il est possible de retrouver les transformations usuelles ou d'en définir de nouvelles. L'évolution polytropique est mécaniquement réversible. On l'applique ici à un gaz parfait et on prendra $nR = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

1. Déterminer les valeurs de k qui permettent d'identifier la transformation polytropique avec les évolutions isochore, isobare, isotherme puis adiabatique du gaz parfait.

2. A partir d'un même état initial (i), représenter les transformations obtenues pour différentes valeurs de k dans le diagramme de Clapeyron. Sur ce diagramme, identifier les transformations correspondant à des chauffages ou refroidissements puis compressions ou détentes.

3. Exprimer le travail et le transfert thermique reçus au cours d'une évolution polytropique en fonction de la température de l'état initial et de celle de l'état final.

4. La capacité calorifique d'une telle transformation est telle que $Q = C_k \Delta T$. Vérifier que les valeurs prises par C_k pour les transformations remarquables identifiées à la question 1. sont correctes.

5. Montrer qu'une évolution polytropique peut également se définir par une relation de proportionnalité entre travail et transfert thermique $Q = \alpha W$. Exprimer α en fonction de k et γ .

6. Une mole de gaz parfait de coefficient $\gamma = 1,67$ subit une compression au cours de laquelle sa pression double à partir d'une température initiale $T_i = 285 \text{ K}$.

a) Déterminer la température finale T_f en supposant l'évolution adiabatique.
b) Déterminer le transfert thermique reçu par le gaz pour une évolution isotherme.

c) On mesure expérimentalement $T_f = 362 \text{ K}$. Déterminer la valeur de k compatible avec cette mesure. Que vaut alors le transfert thermique reçu par le gaz ?

Corrigé 11 – Transformation polytropique et modélisation d'une compression réelle

1. On associe les valeurs suivantes :

- Pour une transformation isobare, $p = \text{cte}$ donc en particulier $pV^0 = \text{cte}$ et $k = 0$.
- Pour une transformation isochore, $V = \text{cte}$ et de $pV^k = \text{cte}$ on tire $V = \text{cte}/p^{1/k}$ donc il faut $k = \infty$.
- Pour une transformation isotherme d'un gaz parfait on déduit de $pV = nRT$ que $pV = \text{cte}$ donc $k = 1$.
- Pour une transformation adiabatique réversible on a la loi de Laplace $pV^\gamma = \text{cte}$ donc $k = \gamma$.

Les coefficients k intermédiaires permettent de mieux rendre compte de la réalité.

2. Corrigé en classe - voir pour rappel *Supermanuel de Physique*, p. 233.

3. Pour exprimer le travail, on intègre

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} p \, dV \quad \text{avec} \quad pV^k = p_i V_i^k \quad \text{soit} \quad W_{i \rightarrow f} = -p_i V_i^k \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^k}.$$

On résout dans le cas où $k \neq 1$ (ce cas doit se traiter à part mais on le connaît bien puisque c'est une transformation isotherme) :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{1}{k-1} \left(\frac{p_i V_i^k}{V_f^{k-1}} - p_i V_i \right),$$

et, comme $p_i V_i^k = p_f V_f^k$, on peut faire apparaître les température finale et initiale :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{nR(T_f - T_i)}{k-1}.$$

La variation d'énergie interne s'exprime aussi simplement $\Delta U_{i \rightarrow f} = C_V(T_f - T_i)$. On en déduit le transfert thermique reçu par application du premier principe :

$$Q_{i \rightarrow f} = \left(C_V + \frac{nR}{1-k} \right) (T_f - T_i).$$

4. Sans référence à une capacité connue comme celle à volume ou à pression constant, la capacité calorifique d'une évolution polytropique est définie par la proportionnalité $Q = C_k \Delta T$. Ainsi on déduit de la question précédente

$$C_k = C_V + \frac{nR}{1-k}.$$

Dans le cas isobare où $k = 0$ on retrouve $C_k = C_V + nR = C_p$. Elle s'annule pour une transformation adiabatique ($k = \gamma$) et vaut C_V lorsque k tend vers l'infini (isochore). Il est normal que cette capacité ne soit pas définie pour le cas $k = 1$ puisque cela

correspond à une transformation isotherme c'est-à-dire sans variation de T (ce qui n'empêche pas d'avoir un transfert thermique non nul **bien au contraire**[†]!).

5. En injectant les expressions du travail et du transfert thermique dans la relation de proportionnalité proposée par l'énoncé nous pouvons éliminer la variation de température. Il reste

$$\left(C_V + \frac{nR}{1-k}\right) = \alpha \frac{nR}{k-1} \Rightarrow \alpha = (k-1) \frac{C_V}{nR} - 1,$$

or $C_V/nR = 1/(\gamma - 1)$, d'où

$$\alpha = \frac{k-\gamma}{\gamma-1}.$$

6.

a) Pour une transformation adiabatique réversible la relation de Laplace mène à

$$T_f = T_i \left(\frac{p_i}{p_f}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 376 \text{ K}.$$

b) Pour une transformation isotherme, le transfert thermique reçu vaut

$$Q_{i \rightarrow f} = nRT_i \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nRT_i \ln\left(\frac{p_i}{p_f}\right) = -1,64 \text{ kJ}.$$

c) On commence par ré-exprimer la relation polytropique en fonction de p et T qui sont les variables d'intérêt ici : $p_i^{1-k} T_i^k = p_f^{1-k} T_f^k$. En passant au logarithme on obtient

$$(1-k) \ln\left(\frac{p_i}{p_f}\right) = k \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \Rightarrow \left(\frac{1-k}{k}\right) = \frac{\ln(T_f/T_i)}{\ln(p_i/p_f)},$$

d'où

$$k = \frac{\ln(p_i/p_f)}{\ln(p_i/p_f) + \ln(T_f/T_i)} = 1,527.$$

La capacité associée est :

$$C_k = \frac{nR}{\gamma-1} + \frac{nR}{1-k} = -3,37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Le fait que la capacité soit négative peut paraître surprenant : l'évolution est une compression au cours de laquelle le système reçoit du travail de sorte que sa

[†] Au cas où cette phrase vous apparaîtrait mystérieuse : si la température reste constante il faut que l'énergie interne ne varie pas. Si $Q = 0$ alors $W = 0$ et la transformation a peu d'intérêt, et si comme c'est généralement le cas $W \neq 0$ vous aurez besoin d'un transfert thermique équivalent $Q \neq 0$ pour évacuer l'énergie reçue de sorte que généralement isotherme $\Rightarrow Q \neq 0$

température s'élève. Du fait que $C < 0$ on a $Q < 0$ et le transfert thermique traduit non pas un apport d'énergie responsable de l'élévation de température mais les fuites qui en sont la conséquence.

En multipliant par la différence de température on trouve $Q_{i \rightarrow f} = -307 \text{ J}$. On a donc affaire à une évolution intermédiaire entre une isotherme et une adiabatique. La modélisation fait intervenir un transfert de chaleur non nul mais largement inférieur à celui de l'évolution isotherme. La température finale est de fait légèrement inférieur à celle prévue par une évolution adiabatique réversible.

Exercice 12 – Potentiels thermodynamiques et stabilité

On cherche à décrire l'évolution sous contrainte (contact avec un thermostat, etc.) d'un système thermodynamique : l'état final auquel la transformation s'arrête et quelle 'fonction thermodynamique' regarder pour savoir quand on arrive à un état d'équilibre.

Pour décrire l'évolution contrainte d'un système thermodynamique, on appelle :

- **paramètre de contrôle** une variable d'état ou une fonction d'état thermodynamique du système (et/ou de son environnement) dont **la valeur est fixée durant l'évolution** du système.
- **variable interne** une variable d'état ou une fonction d'état thermodynamique du système dont **la valeur est libre de changer durant l'évolution** du système.

1. Définir la notion de **potentiel thermodynamique**. Quelle est la différence avec une fonction d'état ? Quelle est la différence avec les potentiels en mécanique ?

2. Démontrer que l'entropie est 'presque' le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des systèmes isolés. Quelle est alors la condition d'évolution / d'équilibre ?

3. Pour les systèmes suivants, donner le potentiel thermodynamique pertinent à utiliser pour décrire leur évolution, le type de transformation subi par le système ainsi que la condition d'évolution / d'équilibre du système :

- un système fermé en contact imparfait avec thermostat de température T_{ext} ,
- un système fermé en contact parfait avec thermostat de température T_{ext} ,
- un système fermé au contact imparfait avec un barostat de pression P_{ext} ,
- un système fermé au contact parfait avec un barostat de pression P_{ext} ,
- un système fermé au contact imparfait avec thermostat de température T_{ext} et d'un barostat de pression P_{ext} ,
- un système fermé au contact parfait avec thermostat de température T_{ext} et d'un barostat de pression P_{ext} ,
- (Généralisation) un système est en contact imparfait avec un réservoir de X à x_{ext} fixé.

4. **Conditions d'équilibre** : Dans le cas c), montrez qu'à l'équilibre thermodynamique, on a forcément $T = T_{\text{ext}}$, $P = P_{\text{ext}}$.

5. **Conditions de stabilité** : Dans le cas c), montrez qu'à l'équilibre thermodynamique, pour être stable, le système doit vérifier $C_V > 0$ et $\chi_T > 0$.

Corrigé 12 – Potentiels thermodynamiques et métastabilité

1.

Un **potentiel thermodynamique** est une fonction des variables états du système et des paramètres de contrôle extérieurs dont la valeur est minimale à l'équilibre thermodynamique.

Ce n'est pas forcément une fonction d'état car il dépend de paramètres de contrôle extérieurs, alors que la fonction d'état prend en compte toutes les variables intérieures.

Contrairement aux potentiels mécaniques, les potentiels thermodynamiques contiennent la description des processus dissipatifs qui les font tendre vers l'équilibre. Par ailleurs, l'énergie potentielle mécanique n'est pas une fonction décroissante du 'temps' (c'est l'énergie mécanique), contrairement aux potentiels thermodynamiques.

2. D'après le second principe, pour un système isolé ($\delta S_{\text{ech}} = \delta Q/T_{\text{ext}} = 0$) :

$$dS = \delta S_{\text{cr}} \geq 0.$$

Ainsi, la négentropie, définie comme $-S$ est bien un potentiel thermodynamique vérifiant la condition d'évolution suivante :

$$-dS \leq 0 \quad (\text{Système isolé})$$

Ce résultat est plus généralement valide pour un système subissant une transformation adiabatique.

Si on note W_u le travail utile du système, le premier principe donne alors que le travail maximal récupérable du système est $-W_u = -\Delta U^\dagger$.

[†] Le signe $-$ vient du fait que le travail récupérable est compté positif pour l'opérateur et donc négatif pour le système

3. Voir table ci-dessous.

Système	Transformation	Potentiel	Évolution
2. Isolé ou cd) parois athermanes	Adiabatique	Négentropie $-S$	$-dS \leq 0$
a) Fermé contact imparfait à T_{ext}	Monotherme Isochore	Energie libre exérieure $F^* = U - T_{\text{ext}}S$	$dF^* \leq 0$
b) Fermé contact parfait à T_{ext}	Isotherme Isochore	Energie libre $F = U - TS$	$dF \leq 0$
e) Fermé contact imparfait à T_{ext} et P_{ext}	Monotherme Monobare	Enthalpie libre extérieure $G^* = U - T_{\text{ext}}S + P_{\text{ext}}V$	$dG^* \leq 0$
f) Fermé contact parfait à T_{ext} et P_{ext}	Isotherme Isobare	Enthalpie libre $G = U - TS + PV$	$dG \leq 0$
g) Fermé contact imparfait à x_{ext}	Monotherme Mono- x	$\Phi^* = U - T_{\text{ext}}S - x_{\text{ext}}X$	$d\Phi^* \leq 0$
Fermé contact parfait à x_{ext}	Monotherme Iso- x	$\Phi = U - TS - xX$	$d\Phi \leq 0$

a) Dans le cas d'un système en contact imparfait avec un thermostat de température T_{ext} , le premier et le second principes s'écrivent

$$dU = \delta Q = T_{\text{ext}}(dS - \delta S_{\text{cre}}) \quad \text{soit} \quad dF^* = d(U - T_{\text{ext}}S) \leq 0,$$

où on a introduit l'**énergie libre extérieure** $F^* = U - T_{\text{ext}}S$, qui joue le rôle de potentiel thermodynamique pertinent.

Dans le cas où il y a un travail utile, on a $dU = T_{\text{ext}}(dS - \delta S_{\text{cre}}) + \delta W_u$ et le travail maximal récupérable est donc $-\delta W_u \leq -dF^*$. L'énergie libre extérieure F^* est à la fois potentiel thermodynamique et travail maximal récupérable.

b) Dans le cas d'un système en contact parfait avec un thermostat de température T_{ext} , on a alors à tout instant équilibre thermique $T = T_{\text{ext}}$, et donc coïncidence des définitions de $F = F^*$. Dans ce cas, l'énergie libre F est potentiel thermodynamique et travail maximal récupérable.

c) Dans le cas d'un système en contact imparfait avec un barostat de pression P_{ext} et des parois athermanes ($\delta Q = T_{\text{ext}} \delta S_{\text{ech}} = 0$), le second principe suffit donc pour construire un potentiel : la négentropie est donc le potentiel thermo pertinent

$$-dS \leq 0 \quad (\text{Parois athermanes})$$

En revanche, dans le cas où il y a un travail utile, on a $dU = -P_{\text{ext}}dV + \delta W_u$ et le travail maximal récupérable est donc $-\delta W_u \leq -dH^*$. L'enthalpie extérieure $H^* = U + P_{\text{ext}}V$ donne donc le travail maximal récupérable.

d) Dans le cas d'un système en contact parfait avec un barostat de pression P_{ext} , on a alors à tout instant équilibre mécanique $P = P_{\text{ext}}$, et donc coïncidence

des définitions de $H = H^*$. Dans ce cas, l'enthalpie H donne le travail maximal récupérable.

Ce cas est particulièrement utile dans les situations où on fait de la calorimétrie.

e) Dans le cas d'un système fermé au contact imparfait avec thermostat de température T_{ext} et d'un barostat de pression P_{ext} , le premier et le second principes s'écrivent

$$dU = T_{\text{ext}}(dS - \delta S_{\text{cre}}) - P_{\text{ext}}dV \quad \text{soit} \quad dG^* = d(U - T_{\text{ext}}S + P_{\text{ext}}V) \leq 0,$$

où on a introduit l'**enthalpie libre extérieure** $G^* = U - T_{\text{ext}}S + P_{\text{ext}}V$, qui joue le rôle de potentiel thermo.

Dans le cas où il y a un travail utile, on a $dU = T_{\text{ext}}(dS - \delta S_{\text{cre}}) - P_{\text{ext}}dV + \delta W_u$ et le travail maximal récupérable est donc $-\delta W_u \leq -dG^*$. L'enthalpie libre extérieure G^* est à la fois potentiel thermodynamique et travail maximal récupérable.

f) De même que pour le cas c), $G = G^*$...

g) Plus généralement quand on introduit des travaux en $\delta W_x = x_{\text{ext}}X$ dans le système, le potentiel pertinent est

$$\Phi^* = U - T_{\text{ext}}S + x_{\text{ext}}X,$$

jouant à la fois le rôle de potentiel thermodynamique pertinent et de travail maximum récupérable.

4. Dans le cas e) (coquille dans l'énoncé) d'un système au contact d'un système fermé au contact imparfait avec thermostat de température T_{ext} et d'un barostat de pression P_{ext} , le potentiel pertinent est l'enthalpie libre extérieure $G^* = U - T_{\text{ext}}S + P_{\text{ext}}V$. Sa différentielle s'écrit :

$$dG^* = dU - T_{\text{ext}}dS + P_{\text{ext}}dV = (T - T_{\text{ext}})dS - (P - P_{\text{ext}})dV + \dots$$

On voit que contrairement à G , G^* reste fonction de S et V .

À l'équilibre thermodynamique on a $dG^* = 0$, ce qui impose $T = T_{\text{ext}}$ et $P = P_{\text{ext}}$.


On montre ainsi que deux systèmes en contact ont, à l'équilibre thermodynamique, même pression et même température.

5. Toujours dans le cas e) (coquille toujours), pour avoir équilibre thermodynamique, on doit avoir que


$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial S^2}\right)_{V,N,\dots} > 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2}\right)_{S,N,\dots} > 0,$$

$$\text{soit} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N,\dots} = \frac{1}{C_V T} > 0 \quad \text{et} \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N,\dots} = \frac{1}{\chi_S P} > 0,$$

On retrouve donc les condition de stabilité usuelles


$$C_V \geq 0 \qquad \chi_S \geq 0.$$

Et en utilisant la relation de Reech $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \geq 1^\dagger$, on obtient également


$$C_P \geq 0 \qquad \chi_T \geq 0.$$

[†] L'inégalité ≥ 1 n'est pas *stricto sensu* la relation de Reech. On peut la montrer en utilisant la relation de Mayer généralisée (pour des systèmes autres que les gaz parfaits) et d'autres inégalités de stabilité, et la démonstration est pédestre.

TD3

Machines thermiques

Bibliographie

- Fillette, Froustey, Roussille (FFR), *Physique pour l'agrégation*, deBoek, 2023, Ch. 18 et 19.
- Cardini et al., *Physique tout-en-un PCSI*, Dunod (peu importe l'édition), Ch. "Machines thermiques".
- Sanz et al., *Physique tout-en-un PC-PC**, Dunod (peu importe l'édition), Ch. 1 "Systèmes ouverts en régimes stationnaires".
- Diu, Guthman, Lederer, Roulet (DGLR), *Thermodynamique*, Hermann, 2007, Complément 3F.

Exercice 13 – Généralités sur les machines thermiques

L'étude des machines thermiques revêt un intérêt à la fois pratique et historique puisque c'est par elle qu'est née la thermodynamique dans la première moitié du XIX^{ème}. Pour repère, le premier bateau à vapeur date de 1776, la première liaison transatlantique de 1838, la première locomotive à vapeur, elle, date de 1804.

1. Tout d'abord, définir les notions de **transformation cyclique**, **machine thermique** et **source de chaleur**.
2. Appliquer les deux principes de la thermodynamique à une machine thermique quelconque sur un cycle.
3. Que nous apprennent ces principes dans le cas d'une machine thermique fonctionnant au contact d'une unique source de chaleur ?
4. Machines dithermes. On s'intéresse maintenant spécifiquement aux **machines dithermes**, au contact d'une source chaude T_c fournissant une énergie Q_c , une source froide T_f fournissant une énergie Q_f et une source d'énergie mécanique fournissant un travail W .
 - a) Représenter de manière schématique la situation.
 - b) Donner l'inégalité, dite **inégalité de Clausius**, sur Q_f et Q_c .
 - c) Sur un **diagramme de Paveau** (Q_c, Q_f)[†], représenter les zones interdites par l'inégalité de Clausius.
 - d) Qu'est-ce qu'un moteur ? Un réfrigérateur ? Une pompe à chaleur ? À elles parties du diagramme de Paveau correspondent-ils ?

[†] Notez que les diagrammes thermodynamiques sont généralement désignés sous la forme (ordonnée, abscisse).

e) Qu'apprend-t-on sur le cas d'une machine ditherme purement thermique $W = 0$?

f) Quel travail peut-on espérer en tirer au maximum de deux sources ?

5. Théorème de Carnot sur les machines dithermes.

a) Définir de manière générale le rendement d'un moteur. Quel est sa valeur maximale, appelée le **rendement de Carnot** (1824) ?

b) Quel cycle dit **cycle de Carnot**, permet de maximiser ce rendement ? Le représenter sur un **diagramme entropique** (T, S_m), et un **diagramme de Clapeyron** (P, V_m).

c) Quel est le souci d'un tel cycle ?

Dans la vraie vie, il n'existe pas vraiment de processus purement dithermes. On va voir comment généraliser cela.

6. Comment se réécrit l'inégalité de Clausius pour un cycle quelconque ? Quelle conséquence pour un moteur par exemple ? Pour une machine purement thermique ?

Corrigé 13 – Généralités sur les machines thermiques

1. Un système qui revient, après contact et échanges avec le milieu extérieur, dans un état final identique à son état initial effectue une **transformation cyclique**. C'est le cas, par exemple, du fluide qui circule dans le serpentin d'un réfrigérateur ou encore l'eau (liquide ou vapeur) du circuit secondaire d'une centrale nucléaire.

Une **machine thermique** est un système échangeant de manière cyclique de l'énergie avec l'extérieur.

Enfin, une **source de chaleur** est l'équivalent dans le cadre des machines thermiques de ce que nous avons appelé depuis le début thermostat : c'est un système extérieur à la machine susceptible de lui fournir de la chaleur sans voir varier sa température.

2. L'énergie interne U et l'entropie S étant des fonctions d'état leurs variations au cours d'un cycle sont nulles : $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$.

Le premier principe appliqué au fluide de la machine sur un nombre quelconque (mais entier) de cycles donne ainsi

$$\Delta U = W + \sum_i Q_i = 0,$$

et le second principe implique :

$$\Delta S = 0 \geq \oint \frac{dQ}{T_{\text{ext}}} \quad \text{et égalité pour une transformation réversible.}$$

Rappelons que T_{ext} est la température du milieu extérieur au moment où la machine reçoit le transfert thermique dQ .

Interprétation : si $Q_i = 0$, alors $W = 0$.

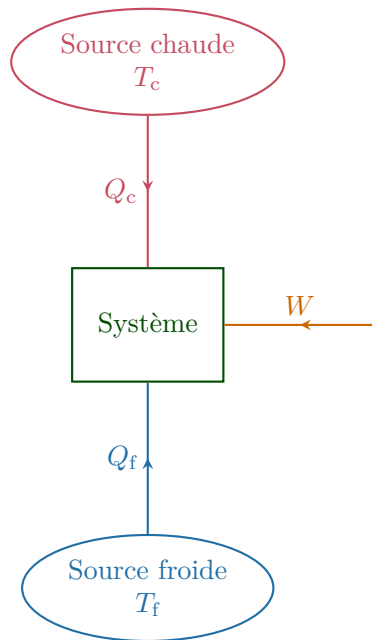
Premier principe (pour les machines thermiques) : il n'existe pas de machine à mouvement perpétuel.

3. Dans le cas d'un fonctionnement auprès d'une unique source de chaleur il vient simplement du premier principe $Q = -W$ et du second $Q \leq 0$ de sorte que seul le travail est effectivement reçu par la machine $W > 0$ et est intégralement converti en transfert thermique.

Second principe (énoncé de Kelvin, pour les machines thermiques) : il n'existe pas de moteur monotherme.

4. Machines dithermes :

a)



b) Le second principe réécrit pour une machine ditherme donne

Inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

c)

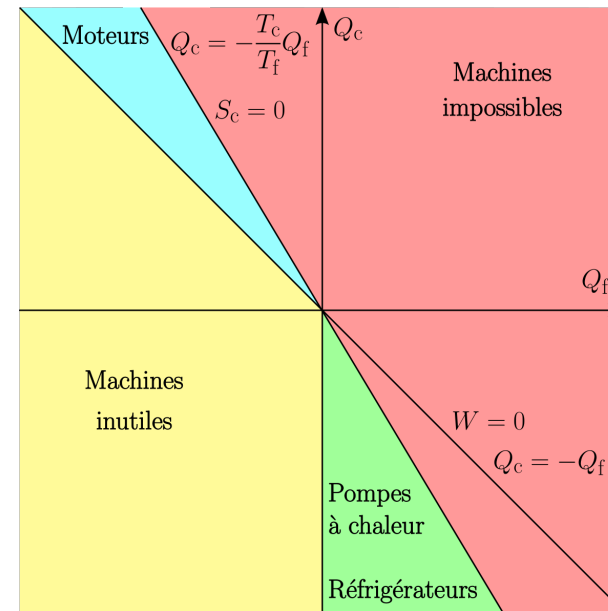


Figure 10 – Diagramme de Raveau.

d)

- Les moteurs fournissent du travail à l'extérieur $W < 0$ en prélevant de l'énergie à la source chaude $Q_c > 0$.
- Les réfrigérateurs et les pompes à chaleurs prélèvent de l'énergie à la source froide vers la chaude $Q_f > 0$, $Q_c < 0$, et prélèvent donc du travail à l'extérieur $W > 0$.

e) Dans le cas $W = 0$, le premier et le second principes impliquent

$$Q_c = -Q_f, \quad \frac{Q_c}{T_c} \leq -\frac{Q_f}{T_f},$$

et on en déduit :

$$Q_c \geq 0 \quad \text{et} \quad Q_f \leq 0.$$

Par conséquent, la source chaude transfère directement son énergie à la source froide.

Second principe (énoncé de Clausius) : il est impossible de réaliser un processus (sans travail) dont le seul résultat serait le transfert d'une quantité de chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud.



f) Dans le cas idéal, le travail récupérable est égal à la variation d'énergie interne du système[†] :

$$\mathcal{T} = -W = U_i - U_f$$

La valeur de U_i étant fixée, le travail récupérable sera maximal lorsque U_f sera minimale. A volume et quantité de matière fixés, U_f ne peut dépendre que de l'entropie S_f et

$$\frac{d\mathcal{T}}{dS_f} = -\frac{\partial U_f}{\partial S_f} = -T_f$$

Comme T_f est positive on tire que le travail récupérable est une fonction décroissante de l'entropie et qu'il sera maximal lorsque l'entropie finale sera la plus faible possible. Étant donné le second principe appliqué au système global (sources + fluides...) isolé, l'entropie ne peut pas diminuer et la plus faible valeur atteignable est en fait la valeur initiale et le travail maximal récupérable est obtenu pour une transformation isentropique. C'est le cas notamment si les différentes étapes sont réversibles.

5.

a) Le rendement η consiste à comparer le bénéfice qu'on en tire au prix qu'il a fallu fournir pour l'obtenir.

Pour un moteur, le bénéfice est le travail fourni à l'extérieur $-W^\dagger$. Le prix à payer est le plus souvent de chauffer la source chaude mais il peut se présenter des exercices où la difficulté est de maintenir la source froide. Le plus souvent cela dit la source froide est un véritable thermostat (rivière, atmosphère, ...). Dans le cas le plus courant :

$$\eta = \frac{-W}{Q_c}$$

Le premier principe donne que

$$\eta = \frac{Q_f + Q_c}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} \leq 1$$

Enfin l'inégalité de Clausius nous permet de majorer le rendement par le cas réversible ($\delta S_{cre} = 0$) :



Théorème de Carnot : pour un moteur ditherme, le rendement est toujours inférieur à celui d'un cycle réversible :

$$\eta \leq \eta^{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

[†] Pour plus de détails, vous pouvez consulter le DGLR de Thermodynamique, pp. 109 et suivantes.

[†] Attention au signe : W est le travail reçu par la machine du fait de l'orientation systématiquement adoptée pour l'étude des machines thermiques.

b) Ce cycle est le **cycle de Carnot** qui doit être réversible ($\delta S_{cre} = 0$). Comme on a $\delta S_{cre} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ext}}\right)\delta Q$ (cf. Ex. 8), il faudra donc être :

- à l'équilibre thermique parfait, isotherme, au contact avec les sources ;
- adiabatique + réversible, = isentropique, dans les étapes intermédiaires.

C'est donc un carré dans le diagramme TS (cf. Fig. 12). Dans le diagramme PV, on utilise les résultats connus sur la loi de Laplace sur les processus isentropiques (cf. Ex. 10) $P = V^{-\gamma}$. On a donc que les isothermes sont moins pentues que les isentropes ($\gamma > 1$).

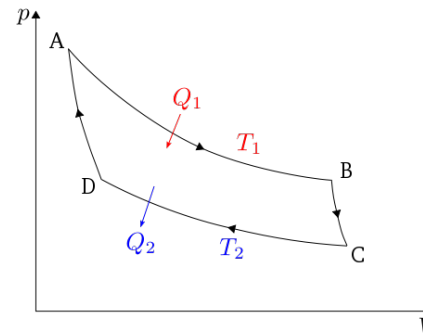


Figure 11 – Cycle de Carnot représenté dans le diagramme de Clapeyron pression / volume.

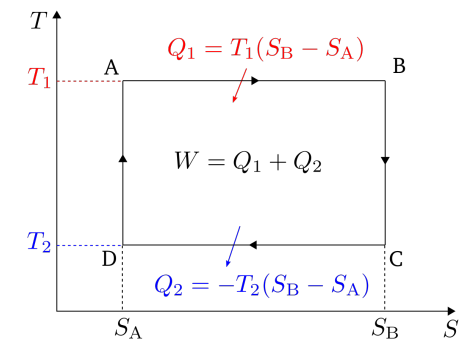


Figure 12 – Cycle de Carnot représenté dans le diagramme entropie / température.

c) On peut montrer qu'il fournit un travail de puissance nulle à l'extérieur. Les irréversibilités sont indispensables pour décrire les machines thermiques.

6. Le premier principe nous informe que $Q = -W$ or on cherche à avoir, pour que la machine soit un moteur, $W < 0$ donc

$$Q = \oint dQ > 0$$

Le second principe stipule quant à lui (la variation d'entropie sur n (entier) cycles étant nulle et le terme de création positif) que

$$\oint \frac{dQ}{T_{ext}} \leq 0$$

Ces deux conditions ne sont pas forcément contradictoires mais rien ne garantit non plus qu'elles soient toutes deux satisfaites. On a déjà démontré à la question 3. que cela implique entre autre qu'il ne peut exister de moteur monotherme.

⚡ Exercice 14 – Machine thermique à trois pseudo-sources

On dispose de trois pseudo-sources de même capacité thermique finie C . L'ensemble de ces trois sources est isolé de l'extérieur et leur température respective sont notées $T_1(t)$, $T_2(t)$ et $T_3(t)$ et valent respectivement, à l'instant initial, T_{10} , T_{20} et T_{30} . On suppose T_{10} plus petite que les deux autres.

On envisage de porter l'une de ces trois sources, disons la source numéro 3, à la température la plus élevée possible.

1. En n'utilisant que ces trois sources de chaleur (c'est-à-dire sans apport extérieur de travail), quelle machine pouvez-vous mettre en place pour réaliser l'objectif ?

Indication : Avec deux sources vous pouvez créer du travail, et avec deux autres alimentées par un travail extérieur vous pouvez inverser le sens du transfert thermique... a-t-on vraiment besoin de quatre sources différentes ?

2. Écrire les bilans globaux d'énergie et d'entropie pendant dt . Commenter.

3. En déduire deux équations vérifiées par $T_1(t)$, $T_2(t)$ et $T_3(t)$.

4. Pourquoi la température de la source choisie ne peut-elle augmenter sans cesse ?

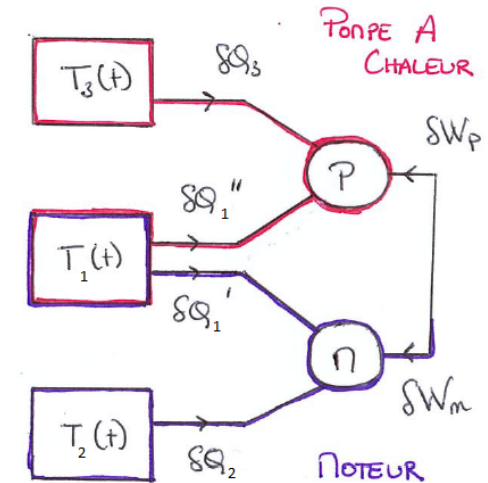
5. En déduire T_{\max} et les températures finales des deux autres sources. Faire l'application numérique avec $T_{10} = T_0$, $T_{20} = 3T_0$ et $T_{30} = 3T_0$.

Corrigé 14 – Machine thermique à trois pseudo-sources

Remarque : Une pseudo-source est une partie de la machine thermique dont la température varie au cours du temps. Pour résoudre un problème de machine thermique lorsque la température des sources n'est pas fixe il faut appliquer les principes sur un unique cycle et écrire le premier principe au fluide, à la pseudo-source, et l'inégalité de Carnot-Clausius avant de tout combiner pour aboutir au résultat attendu.

1. L'indication de l'énoncé rend la chose relativement claire : il s'agit de créer du travail (moteur) à partir de deux sources de chaleur parmi les trois puis d'utiliser ce travail pour inverser le transfert thermique entre la troisième source et une des deux premières (frigo). Reste à décider quelle source joue quel rôle. Résumons donc les transformations que chacune subit :

- La source 3 est celle à réchauffer : on n'a pas intérêt à s'en servir dans le moteur puisque celui-ci a tendance à refroidir la source chaude. La source 3 sera donc réchauffée en tant que source chaude de la pompe à chaleur ;
- La source 2, qui est chaude, jouera le rôle de source chaude du moteur, et sera donc refroidie ;
- La source 1, par hypothèse la plus froide, sera donc à la fois refroidie en tant que source froide de la pompe à chaleur et réchauffée en tant que source froide du moteur.



Remarque : On peut montrer que quelle que soit la configuration de machines thermiques choisie, tant que la source 3 est bien réchauffée, le résultat final est le même. En revanche, injecter directement le travail fourni par le moteur dans la source 3 sous forme de chaleur est moins efficace que de construire une pompe à chaleur.

2. La température varie au cours du temps de sorte qu'on ne peut pas appliquer comme d'habitude les principes sur une durée trop longue. On travaille donc sur la durée d'un cycle notée dt et supposée courte devant le temps caractéristique de la variations de température (ce qui revient à dire que lors de son fonctionnement la machine va suivre un grand nombre de cycles). Les premier et second principes appliqués sur cette durée au fluide constituant le moteur et la pompe à chaleur respectivement permettent d'écrire :

- pour le moteur :

$$\delta Q_1 + \delta Q_2' + \delta W_m = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\delta Q_1}{T_1(t)} + \frac{\delta Q_2'}{T_2(t)} = 0,$$

- pour la pompe à chaleur :

$$\delta Q_2'' + \delta Q_3 + \delta W_p = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\delta Q_2''}{T_2(t)} + \frac{\delta Q_3}{T_3(t)} = 0.$$

De plus, on peut d'une part affirmer que $dU = 0$ et $dS = 0$ puisqu'on travail sur un cycle et que U et S sont des fonctions d'état. D'autre part, on a $S^{\text{créée}} = 0$ en supposant que les transformations sont toutes réversibles puisqu'on sait que c'est sous cette hypothèse que nous obtiendrons la température **maximale** à laquelle on peut porter la source 3.

En sommant les équations provenant d'un même principe pour chacune des machine et en notant $\delta Q_2 = \delta Q_2' + \delta Q_2''$ et que $\delta W_m = -\delta W_p$ il vient

$$\begin{aligned} \delta Q_1 + \delta Q_2 + \delta Q_3 &= 0 \\ \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3} &= 0 \end{aligned}$$

Remarque : On aurait trouvé rigoureusement les mêmes équations si on avait orienté les flux différemment (mais c'est fortement déconseillé!) ou si on avait appliqué les principes, par exemple, aux sources plutôt qu'aux machines.

3. Pour passer des équations sur les transferts thermiques à des équations sur les températures on va appliquer le premier principe aux sources de chaleur dont le volume ne varie pas (il est raisonnable de considérer que ce sont des phases condensées incompressibles et indilatables, les gaz ayant une capacité thermique nettement plus faible ils joueraient mal le rôle de « pseudo-source »). On obtient alors immédiatement $dH_i = \delta Q_i = C dT_i(t)$. En remplaçant dans les équations précédente et en simplifiant par la capacité thermique (les trois sources étant supposées de même capacité) on obtient les équations simples suivantes :

$$\begin{aligned} dT_1(t) + dT_2(t) + dT_3(t) &= 0 \\ \frac{dT_1(t)}{T_1(t)} + \frac{dT_2(t)}{T_2(t)} + \frac{dT_3(t)}{T_3(t)} &= 0 \end{aligned}$$

qui s'intègrent, en notant les constantes S (pour « somme ») et P (pour « produit ») :

$$\begin{aligned} T_1 + T_2 + T_3 &= S = T_{10} + T_{20} + T_{30} \\ \ln\left(\frac{T_1}{T_{10}}\right) + \ln\left(\frac{T_2}{T_{20}}\right) + \ln\left(\frac{T_3}{T_{30}}\right) &= 0 \Rightarrow T_1 T_2 T_3 = P = T_{10} T_{20} T_{30} \end{aligned}$$

4. Nous avons conçu la machine de sorte que au cours du temps T_1 augmente et T_2 diminue et on sait qu'au départ $T_{10} < T_{20}$. Il arrive ainsi fatalement un instant pour lequel $T_1 = T_2$. À ce moment le moteur devient monotherme et cesse de fonctionner.

5. À l'arrêt de la machine, notons $T_3 = T_{\max}$ et $T_1 = T_2 = T_f$. On a alors

$$\begin{aligned} S &= 2T_f + T_{\max} \\ P &= T_f^2 T_{\max} \end{aligned}$$

Cela nous fournit deux équations : une sur T_f seulement et l'autre sur T_{\max} uniquement :

$$\begin{aligned} P &= T_f^2 (S - 2T_f) \\ P &= \left(\frac{S - T_{\max}}{2}\right)^2 T_{\max} \end{aligned}$$

Pour résoudre numériquement on adimensionalise les équations en posant $\theta = T/T_0$ et on note que, en grandeurs adimensionalisées $P = 9$ et $S = 7$. Ainsi les résolutions successives (à la calculatrice) mènent à

$$\left(\frac{7 - \theta_{\max}}{2}\right)^2 \theta_{\max} = 9 \Rightarrow \theta_{\max} = \begin{cases} 9 \\ 4 \\ 1 \end{cases}$$

Or la valeur $\theta_{\max} = 9$ est impossible car θ_{\max} doit rester inférieur à $S = 7$ de même que la valeur $\theta_{\max} = 1$ qui correspond à la valeur initiale de la température de la source 3 que l'on veut avoir réchauffée.

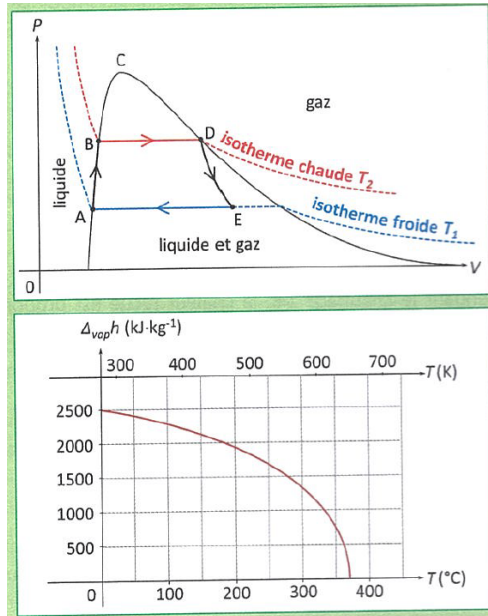
$$\theta_f^2 (7 - 2\theta_f) = 9 \Rightarrow \theta_f = \begin{cases} 3 \\ 1,5 \\ -1 \end{cases}$$

Cette fois, la valeur -1 est bien évidemment à éliminer puisque la température doit être positive, de même que $\theta_f = 3$ puisque c'est la valeur initiale de la source 2 qui doit avoir refroidi! Ainsi,

$$\boxed{\theta_f = 1,5} \quad \text{et} \quad \boxed{\theta_{\max} = 4}$$

Exercice 15 – Cycle d'une machine à vapeur

Une machine à vapeur fait décrire à une masse d'eau $m = 1,00 \text{ kg}$ un cycle moteur au cours duquel celle-ci passe de l'état liquide à l'état vapeur. Le cycle de transformation ABDE est présenté ci-contre dans le diagramme de Clapeyron, sur lequel figurent également les courbes isothermes aux températures $T_1 = 375 \text{ K}$ et $T_2 = 500 \text{ K}$. La transformation DE est une détente adiabatique réversible. L'eau liquide est assimilée à une phase condensée idéale de capacité calorifique massique $c = 4,18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. L'enthalpie massique de vaporisation de l'eau est donnée par le diagramme associé.



1. Préciser l'état physique de l'eau aux quatre points du cycle. Caractériser alors les différentes transformations. Quelle simplification le modèle de la phase condensée idéale apporte-t-il à l'évolution AB ?
2. Identifier les deux étapes où le fluide reçoit effectivement de la chaleur. Déterminer le transfert thermique associé à ces étapes.
3. Exprimer la variation d'entropie de chaque étape du système, en utilisant lorsque cela est nécessaire le titre en vapeur x_v du système. Déterminer alors la valeur prise par x_v au point où le fluide est diphasé.
4. Exprimer la chaleur reçue sur les deux dernières étapes du cycle.
5. Définir et calculer le rendement de ce cycle. Comparer à la valeur d'un cycle idéal de Carnot et expliquer l'origine de la différence.

Corrigé 15 – Cycle d'une machine à vapeur

1. Aux points A et B le système se trouve à la limite de la zone de changement d'état et de la zone d'état liquide, sur la courbe d'ébullition. Le fluide est à l'état liquide saturant. En D, le système est sous forme gazeuse et sur la courbe de rosée : c'est une vapeur saturée. Le point E est situé dans la zone d'équilibre liquide / vapeur : le système est diphasé et sa composition est caractérisée par une fraction massique de gaz x_v .

Dès lors, les transformations BD et EA sont des changements d'état (BD est une vaporisation complète et EA une liquéfaction de la partie du système qui se trouvait à l'état gazeux en E. La détente adiabatique DE s'accompagne aussi d'une liquéfaction partielle. AB correspond au chauffage du liquide.

2. Lorsqu'elle se vaporise (BD) l'eau reçoit un transfert thermique. Cette transformation est isobare de sorte que $Q_{BD} = m\Delta_{\text{vap}}h(T_2)$. La masse est connue (elle se vaporise en totalité) et l'enthalpie de changement d'état se lie sur le graphe à la température indiquée ($T_2 = 500 \text{ K}$) de sorte que

$$Q_{BD} = 1,8 \text{ MJ}$$

L'eau reçoit aussi de la chaleur lors de la phase AB de chauffage et on a

$$Q_{AB} = mc\Delta T = 523 \text{ kJ}$$

3. Pour les changements d'état BD et EA la variation d'entropie correspond au rapport de la variations d'enthalpie sur la température à laquelle le changement d'état a lieu :

$$\Delta S_{B \rightarrow D} = \frac{m\Delta_{\text{vap}}h(T_2)}{T_2} \quad \text{et} \quad \Delta S_{E \rightarrow A} = -x_v \frac{m\Delta_{\text{vap}}h(T_1)}{T_1}$$

Pendant la transformation AB l'eau est entièrement liquide et, assimilée à une phase condensée idéale, on a $dV = 0$ donc $dU = mc dT = T dS$ et

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = mc \int_A^B \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{A \rightarrow B} = mn \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

Enfin pendant l'évolution adiabatique réversible DE l'entropie ne varie pas :

$$\Delta S_{D \rightarrow E} = 0$$

On finit de résoudre la question en remarquant que sur l'ensemble du cycle, l'entropie, fonction d'état, ne doit pas varier d'où

$$mc \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + \frac{m\Delta_{\text{vap}}h(T_2)}{T_2} + 0 - x_v \frac{m\Delta_{\text{vap}}h(T_1)}{T_1} = 0$$

qui mène directement à déterminer

$$x_v = \frac{cT_1}{\Delta_{\text{vap}}h(T_1)} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + \frac{T_1\Delta_{\text{vap}}h(T_2)}{T_2\Delta_{\text{vap}}h(T_1)} = 0,79$$

Cette question met en exergue le fait que le second principe est bien un principe d'évolution et nous sert à caractériser l'état final du système pendant la transformation DE!

4. Le transfert thermique reçu pendant DE est nulle. Pendant la liquéfaction EA on a :

$$Q_{EA} = -x_v m \Delta_{\text{vap}} h(T_2) = -1,8 \text{ MJ}$$

5. La quantité d'intérêt ici est le travail **fourni** par la machine $-W$ et la quantité couteuse est la chaleur apportée soit $Q_{AB} + Q_{BD}$ de sorte que

$$r = 1 + \frac{Q_{EA}}{Q_{AB} + Q_{BD}} = 0,23$$

qu'il faut comparer au rendement du cycle réversible de Carnot dont la valeur est

$$r_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0,25$$

L'exploitation du changement d'état dans une machine présente un double intérêt : il met en jeu des transferts thermiques plus importants que les simples chauffages successifs et introduit des étapes réversibles qui rapprochent le cycle du cycle de Carnot idéal!

Exercice 16 – Procédé Hampson–Linde pour la liquéfaction du diazote

On s'intéresse au procédé de liquéfaction de l'azote gazeux par procédé Hampson–Linde.

1. Énoncer et démontrer l'expression des **premier** et **deuxième principes de la thermodynamique en système ouvert en écoulement stationnaire**.

La figure 13 représente le schéma de principe du procédé. L'azote gazeux entre dans le compresseur dans l'état 1 ($P_1 = 1 \text{ bar}$, $T_1 = 293 \text{ K}$) ; il y subit une compression isotherme réversible qui l'amène à l'état 2. Il est alors refroidi à pression constante dans l'échangeur avant d'être détendu jusqu'à la pression atmosphérique dans le détendeur. L'azote liquide est extrait du séparateur ; la vapeur sèche d'azote (état 6) est utilisée pour refroidir l'azote dans l'échangeur ; on admettra que cette vapeur est ramenée à l'état 1 à la sortie de l'échangeur.

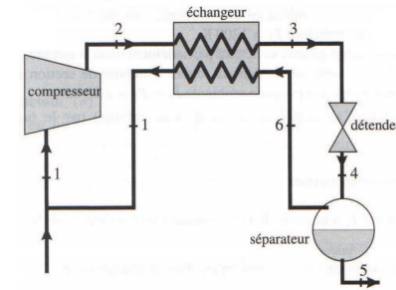


Figure 13 – Schéma de principe du procédé Hampson–Linde

L'étude de ce procédé de liquéfaction sera effectuée en utilisant les propriétés thermodynamiques réelles lues sur le diagramme $(\ln(P), h)$ fourni figure suivante. Sur ce diagramme les températures sont en $^{\circ}\text{C}$, les volumes massiques en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, les entropies massique en $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. Dans tout le problème on négligera les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle. On étudie le fonctionnement de l'installation en régime stationnaire.

2. On admet que la compression de l'azote s'effectue de façon isotherme réversible de l'état 1 jusqu'à l'état 2 ($P_2 = 200 \text{ bar}$). Déterminer le transfert thermique massique q_c et le travail massique utile w_c reçus par le gaz dans le compresseur.

La transformation qui s'effectue dans le détendeur fait passer l'azote de 200 bar à 1,0 bar et le détendeur ne comporte pas de partie mobile. Le détendeur, le séparateur, l'échangeur et tous les circuits de liaison sont supposés parfaitement calorifugés.

3. Montrer que la température T_3 doit être inférieure à une température T_{\max} , que l'on évaluera numériquement, si on veut obtenir un mélange liquide-vapeur dans l'état 4. Placer les points 5 et 6 sur le diagramme.

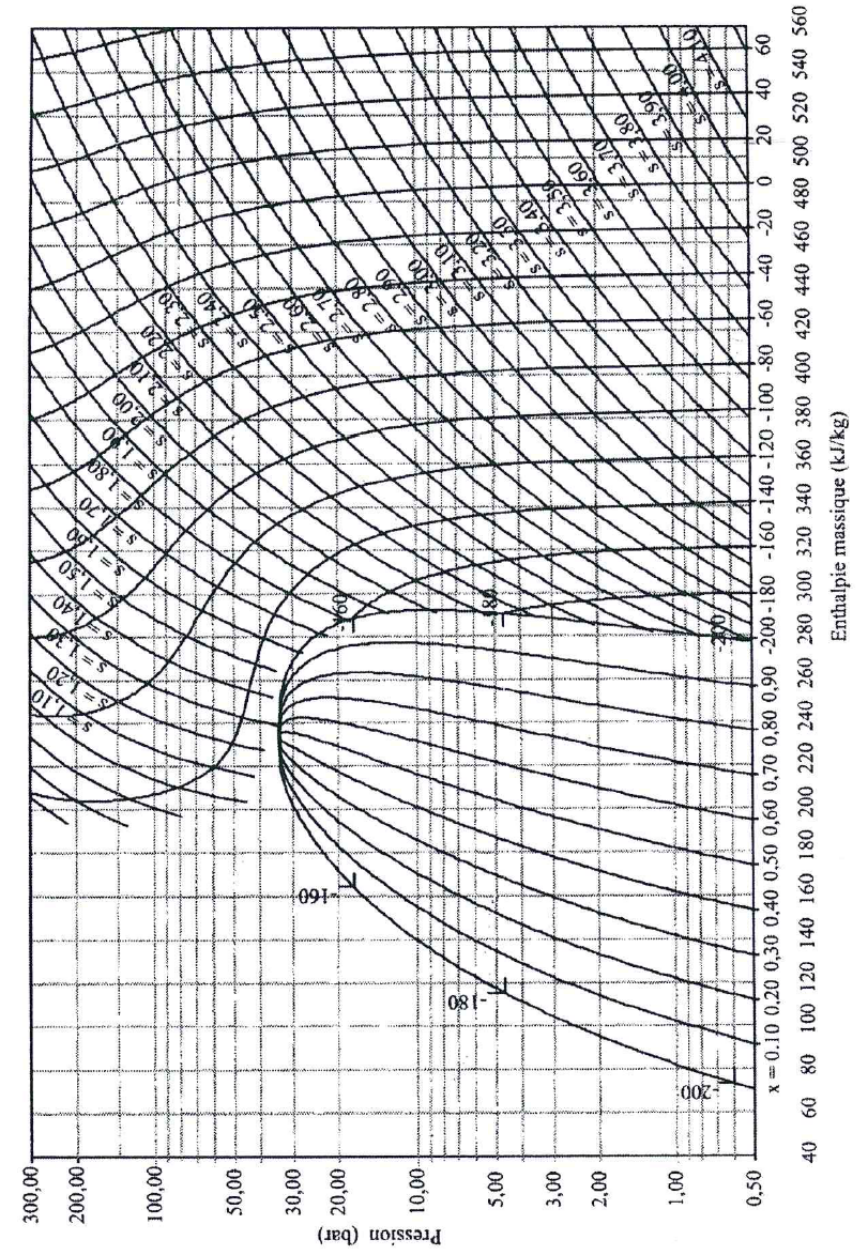
4. Dans l'échangeur thermique, les fluides s'écoulant en sens inverse dans les deux conduites échangent du transfert thermique entre eux. Il n'y a pas de pièce mobile et l'échangeur est parfaitement calorifugé. On note D_m le débit massique dans la conduite 2-3 et D'_m celui dans la conduite 6-1. On note Φ la puissance thermique passant de la conduite 2-3 à la conduite 6-1. Déduire de ces propriétés une relation entre les débits massiques D_m et D'_m et les enthalpies massiques des états 1, 2, 3 et 6.

5. On note y la fraction massique d'azote liquide dans l'état 4. Montrer que

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_5}$$

Calculer numériquement y puis h_3 et h_4 . Placer les points 3 et 4 sur le diagramme.

6. Calculer le travail de compression dépensé par kilogramme d'azote liquide produit. En déduire la puissance du compresseur si on produit 50 kg d'azote liquide par heure.



Corrigé 16 – Procédé Hampson–Linde pour la liquéfaction du diazote

1. La situation est représentée figure 14. On s'intéresse au système \mathcal{S} qui est *ouvert* (du fluide le traverse en permanence) et de volume fixé entre les sections d'entrée et de sortie.

La stratégie à adopter dans l'immense majorité des cas où on a affaire à un système ouvert est de *se ramener à un système fermé* auquel on applique les théorèmes physiques habituels. C'est pourquoi on définit le système fermé \mathcal{S}^* constitué :

- à l'instant t , du fluide contenu dans \mathcal{S} (en t) et de celui qui va y pénétrer pendant dt (masse élémentaire dm_e contenue dans $d\mathcal{S}_e$);
- à l'instant $t + dt$, du fluide contenu dans \mathcal{S} (en $t + dt$) et de celui qui en est sorti pendant dt (masse élémentaire dm_s contenue dans $d\mathcal{S}_s$).

Ce système contient bien les mêmes particules à l'instant t et à l'instant $t + dt$: il est fermé. On va ensuite appliquer les principes usuels de la thermodynamiques à \mathcal{S}^* entre les instants t et $t + dt$.

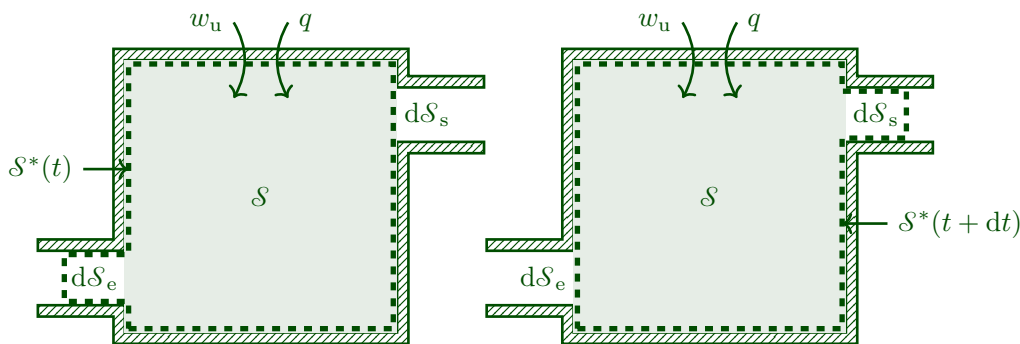


Figure 14 – Schéma d'un système en écoulement à une section d'entrée et une section de sortie. On a identifié le système ouvert \mathcal{S} (le carré clair), le système fermé équivalent \mathcal{S}^* (délimité par la surface de contrôle en pointillés) à deux instants, ainsi que les sous-systèmes $d\mathcal{S}_e$ et $d\mathcal{S}_s$.

On parle de *régime permanent* (ou régime *stationnaire*) lorsque, en tout point donné du système, chaque grandeur intensive est constante dans le temps[†].

[†] Cela signifie que température, pression, masse volumique, etc. sont constantes *dans le temps* mais peuvent varier avec la position dans l'écoulement.

a) Conservation de la masse

Pour des fluides en écoulement, on définit le **débit massique**[‡] à travers une surface Σ comme le rapport de la masse δm (comptée algébriquement) qui traverse cette surface entre t et $t + dt$ et de la durée dt :

$$D_m = \frac{\delta m}{dt} = \iint_S \rho \vec{v} \cdot d\vec{\Sigma} = \rho \vec{v} \cdot \vec{\Sigma},$$

où la dernière égalité est valable pour un écoulement uniforme sur la surface Σ . Le signe du débit dépend de l'orientation relative de la surface et du champ de vitesses. Sauf mention contraire, on considérera des débits positifs (surface orientée dans le sens de l'écoulement). Ainsi, les masses élémentaires contenues dans $d\mathcal{S}_e$ et $d\mathcal{S}_s$ peuvent se réécrire :

$$dm_e = D_{m,e} dt \quad , \quad dm_s = D_{m,s} dt .$$

En régime permanent, la masse contenue dans le système ouvert \mathcal{S} varie entre t et $t + dt$ comme

$$dm_{\mathcal{S}} = dm_e - dm_s .$$

La masse volumique dans \mathcal{S} étant constante, la masse contenue dans \mathcal{S} aussi puisque c'est un système de volume fixé : $dm_{\mathcal{S}} = 0$. Finalement, $dm_e = dm_s$ et on notera par la suite ces deux quantités dm , ce qui peut se réécrire comme la conservation du débit massique :

$$D_m = D_{m,e} = D_{m,s} \quad \text{où} \quad D_m = \frac{dm}{dt} .$$

b) Conservation de l'énergie — Premier principe industriel

Appliquons maintenant le premier principe au système fermé \mathcal{S}^* au cours de son évolution entre t et $t + dt$. La variation de l'énergie mécanique macroscopique n'étant *a priori* pas négligeable, on applique donc le premier principe généralisé :

$$d\mathcal{E}_{\text{tot}} = dU + d\mathcal{E}_c + d\mathcal{E}_p = \delta W_P + \delta W_u + \delta Q ,$$

où on a décomposé les travaux des forces extérieures en :

- δW_P , travail des forces de pression en amont et en aval,
- δW_u , travail 'utile'[§] qui correspond aux autres formes de travail (notamment mécanique non conservatif) reçues.

[‡] On définit aussi le **débit volumique** qui décompte le nombre de particules fluides traversant la surface pendant dt :

$$D_V = \iint_S \vec{v} \cdot d\vec{\Sigma} .$$

[§] Il est parfois appelé 'travail indiqué massique' w_i d'une machine (c'est le cas dans le programme officiel de la filière PT).

Le travail δW_P des forces pressantes $-P_{\text{ext}} dV$ se décompose en deux parties :

- celui admis en dS_e , qui vaut $-P_e dV_e = P_e v_e dm$ (car $dV_e < 0$),
- celui refoulé en dS_s , qui vaut $-P_s dV_s = -P_s v_s dm$ (car $dV_s > 0$),
 v_e et v_s étant les volumes massiques du fluide à l'entrée et à la sortie.

Pour ramener les transferts externes par unité de masse de fluide ou de temps (puissances), on introduit

$$w_u = \frac{\delta W_u}{dm} = \frac{\mathcal{P}_u}{D_m} \quad \text{et} \quad q = \frac{\delta Q}{dm} = \frac{\mathcal{P}_{\text{th}}}{D_m}.$$

Concernant la variation $d\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_{\text{tot}}(t + dt) - \mathcal{E}_{\text{tot}}(t)$ de \mathcal{S}^* , en utilisant l'extensivité de \mathcal{E}_{tot} , en régime stationnaire :

$$\mathcal{E}_{\text{tot}}[\mathcal{S}^*(t)] = \mathcal{E}_{\text{tot}}[\mathcal{S}] + \mathcal{E}_{\text{tot}}[dS_e] = \mathcal{E}_{\text{tot}}(\mathcal{S}) + (u_e + e_{c,e} + e_{p,e}) dm,$$

$$\mathcal{E}_{\text{tot}}[\mathcal{S}^*(t + dt)] = \mathcal{E}_{\text{tot}}[\mathcal{S}] + \mathcal{E}_{\text{tot}}[dS_s] = \mathcal{E}_{\text{tot}}(\mathcal{S}) + (u_s + e_{c,s} + e_{p,s}) dm.$$

où u , e_c et e_p sont l'énergie interne, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle massiques de dS_e ou dS_s . Finalement, le premier principe devient :

$$(u_s + e_{c,s} + e_{p,s}) dm - (u_e + e_{c,e} + e_{p,e}) dm = (P_e v_e - P_s v_s) dm + (w_u + q) dm$$

En faisant apparaître l'enthalpie massique :

$$h = u + Pv,$$

on arrive obtient l'expression courante du premier principe en écoulement :

Premier principe pour un système ouvert en régime stationnaire[†] :

$$\Delta_{e/s} (h + e_c + e_p) = w_u + q, \quad (\text{forme massique})$$

$$D_m \Delta_{e/s} (h + e_c + e_p) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{\text{th}}. \quad (\text{forme puissance})$$

où $\Delta_{e/s} y = y_s - y_e$.

⚠ Attention ! Le $\Delta_{e/s}$ ici n'a rien à voir avec la variation à l'équilibre de \mathcal{S} : ici, on est hors équilibre et $\Delta_{e/s}$ désigne bien la variation entre l'entrée et la sortie de \mathcal{S} .

[†] On peut faire le lien entre cette écriture du premier principe pour un système ouvert en régime stationnaire et une approche plus hydrodynamique consistant à utiliser le théorème de transport de Reynolds (cf. TD d'hydro) qu'on applique pour \mathcal{S}^* :

$$\frac{d}{dt} \left(\iiint_{\mathcal{S}^*(t)} (h + e_c + e_p) \rho dV \right) = \iiint_{\mathcal{S}^*(t)} \frac{\partial}{\partial t} (h + e_c + e_p) \rho dV + \oint_{\partial \mathcal{S}^*(t)} (h + e_c + e_p) \rho \vec{v} \cdot \vec{\Sigma},$$

soit $\mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{\text{th}} = D_m \Delta_{e/s} (h + e_c + e_p)$, avec $\Delta_{e/s} y = \frac{1}{D_m} \oint_{\partial \mathcal{S}^*(t)} \rho y \vec{v} \cdot \vec{\Sigma}$.

Pour une petite zoologie des différents cas, on pourra voir le *Tout-en-un PC-PC**.

c) Conservation de l'entropie — Second principe industriel

Pour l'entropie, on suit exactement la même stratégie, en écrivant le second principe pour le système fermé \mathcal{S}^* :

$$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{cre}}.$$

On introduit les entropies massiques échangée et créée :

$$s_{\text{ech}} = \frac{\delta S_{\text{ech}}}{dm}, \quad s_{\text{cre}} = \frac{\delta S_{\text{cre}}}{dm}.$$

La variation dS de \mathcal{S}^* se calcule comme précédemment :

$$S[\mathcal{S}^*(t)] = S[\mathcal{S}] + S[dS_e] = S(\mathcal{S}) + s_e dm,$$

$$S[\mathcal{S}^*(t + dt)] = S[\mathcal{S}] + S[dS_s] = S(\mathcal{S}) + s_s dm.$$

$$\begin{aligned} S(t + dt) - S(t) &= S_S(t + dt) - S_S(t) + S[dS_s] - S[dS_e] \\ &= 0 + (s_s - s_e) dm = dm \Delta s \end{aligned}$$

Si le transfert thermique avec l'extérieur a lieu avec un thermostat à T_{ext} , on aura $s_e = q/T_{\text{ext}}$.

Ces définitions permettent d'écrire la forme habituelle du second principe pour les systèmes en écoulement :

Second principe pour un système ouvert en régime stationnaire[†] :

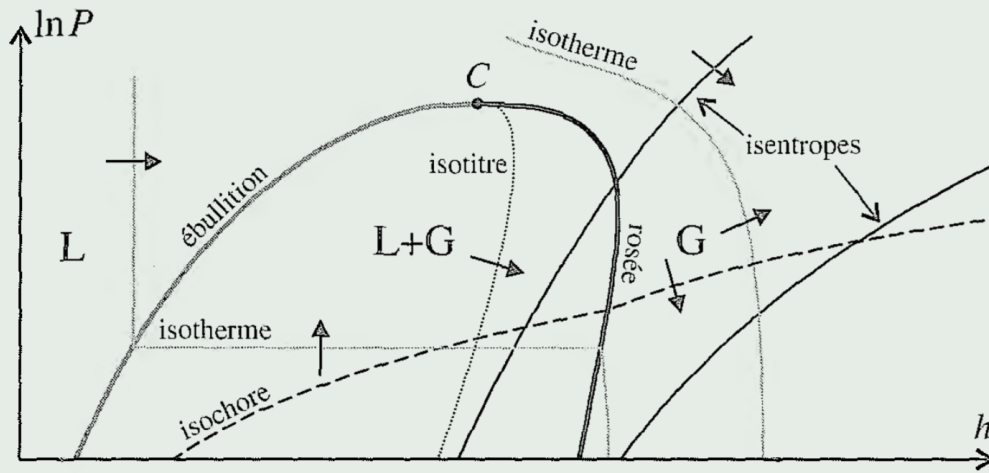
$$\Delta_{e/s} s = s_{\text{ech}} + s_{\text{cre}}.$$

où $\Delta_{e/s} y = y_s - y_e$.

L'écriture en multipliant par le débit massique ferait intervenir le taux d'entropie échangée et le taux de création d'entropie.

Q Lecture des diagrammes thermodynamiques réels.

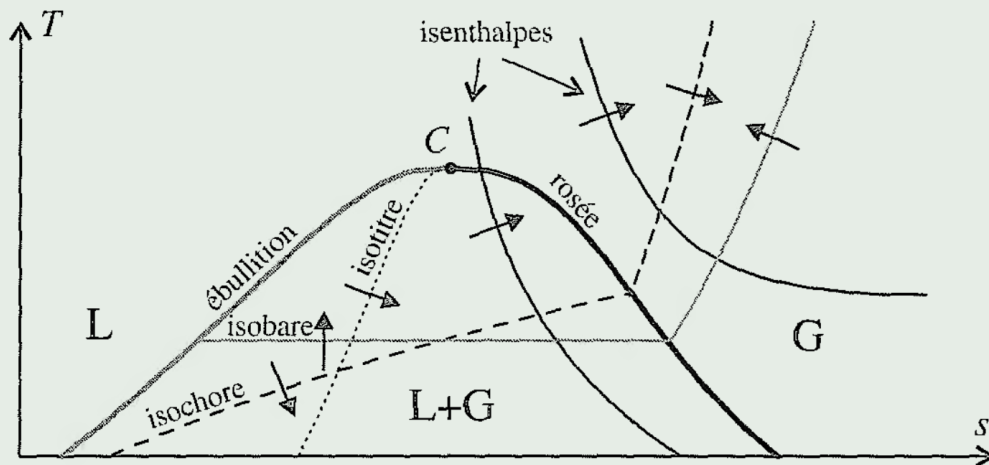
Diagramme enthalpique (ou des frigoristes) $\ln P-h$



Intérêt : on lit directement en abscisse le premier principe industriel :

$$\Delta_{e/s}h = w_u + q - \Delta_{e/s}(e_c + e_p).$$

Diagramme entropique $T-s$



Intérêt : l'aire balayée est, dans le cas réversible, égale à la chaleur échangée :

$$\int T ds^{\text{rev}} \equiv q.$$

Source : Dunod *Tout-en-un PC-PC**.

2. Il faut travailler avec le diagramme (cf. figure 15 en fin de correction) : le point 1 est à l'intersection de l'isobare $p = 1$ bar et de l'isotherme $T = 20^\circ\text{C}$; le point 2 est sur la même isotherme et sur l'isobare $p = 200$ bar. On lit alors sur le diagramme $h_1 = 508 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $h_2 = 475 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aussi, $s_1 = 3,86 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $s_2 = 2,17 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Le fonctionnement du compresseur étant réversible on a $s_{\text{cre}} = 0$ et alors en appliquant le second principe en écoulement $s_2 - s_1 = \frac{q_C}{T_{\text{ext}}}$ d'où on déduit $q_C = -495 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

L'application du premier principe donne pour le fluide dans le compresseur $h_2 - h_1 = w_{u,C} + q_C$ car on néglige les variations d'énergie cinétique et potentielle de sorte que $w_{u,C} = 462 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

3. Le premier principe en écoulement appliqué au fluide dans le détendeur donne $h_4 - h_3 = 0$ (le détendeur est calorifugé et sans pièce mobile). La transformation est donc isenthalpique. Les points 3 et 4 sont ainsi sur une même verticale. Le diagramme montre alors que le point 4 tombera dans la zone d'équilibre liquide-vapeur à condition que le point 3 est à gauche du point A indiqué sur la figure 15. En ce point la température vaut $T_{\text{max}} = -95^\circ\text{C}$. Comme le long d'une isobare la température augmente vers la droite il faut $T_3 < T_{\text{max}}$.

Les points 5 et 6 sont sur l'isobare $p = 1$ bar et sur la courbe d'ébullition et de rosée respectivement. On lit alors $h_5 = 82 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $h_6 = 281 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

4. Dans l'échangeur, le transfert thermique reçu par le fluide dans une conduite ne provient que de l'autre conduite puisque l'échangeur est parfaitement calorifugé. Ainsi (attention au sens de Φ),

$$q = -\frac{\Phi}{D_m} \quad \text{et} \quad q' = \frac{\Phi}{D'_m}$$

On applique alors le premier principe pour un système ouvert aux deux portions de conduite : Pour la conduite 2-3 il n'y a pas de pièce mobile et le transfert thermique reçu est q de sorte que $h_3 - h_2 = q$. De même, $h_1 - h_6 = q'$.

En liant tout ça on sort

$$D_m(h_3 - h_2) + D'_m(h_1 - h_6) = D_m q + D'_m q' = -\Phi + \Phi = 0$$

5. L'enthalpie étant extensive on peut écrire

$$h_4 = y h_5 + (1 - y) h_6$$

Or, $D'_m = (1 - y) D_m$. En effet, à travers une machine le débit se conserve (ce qui entre sort, en régime stationnaire) sauf dans le séparateur puisque celui-ci possède une entrée mais deux sorties ! Le débit en sortie de vapeur est directement proportionnel à la quantité de vapeur dans le séparateur et au débit en entrée.

La formule de l'échangeur thermique établie dans la question précédente s'écrit : $D_m(h_3 - h_2) + D'_m(h_1 - h_6) = 0$ d'où $(h_3 - h_2) + (1 - y)(h_1 - h_6) = 0$. La relation

$h_3 = h_4$ s'écrit en utilisant les deux questions précédents

$$yh_5 + (1 - y)h_6 = h_2 - (1 - y)(h_1 - h_6) \Rightarrow y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_5}$$

L'application numérique donne $y = 0,077$. Il vient ensuite $h_3 = h_4 = 266 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ce qui permet de placer les points 3 et 4 sur le diagramme.

6. Le travail de compression par kilogramme d'azote liquide produit est

$$w'_{u,C} = \frac{w_{u,C}}{y} = 6,0 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Pour une production de 50 kg par heure soit $1,4 \times 10^{-2} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ il faut fournir une puissance de 83 kW.

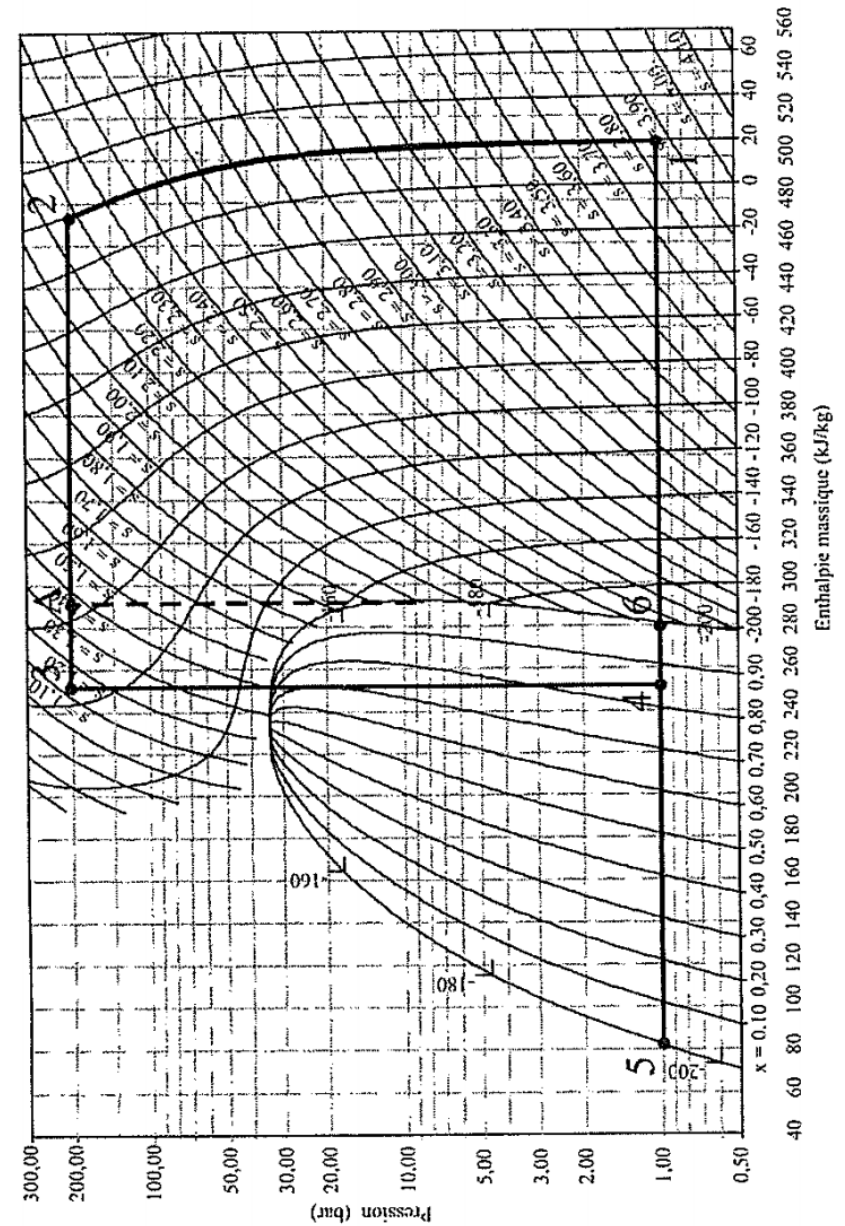


Figure 15 – Représentation du cycle Hampson–Linde dans le diagramme des frigorigères.

Exercice 17 – Fonctionnement du moteur de Stirling

D'après CCP MP 2011

Remarque : Cet exercice est long car très détaillé mais a priori assez accessible (tiré d'un écrit de CCP). Les dernières questions relèvent plus du TD sur les phénomènes de transport.

Introduction Le moteur de Stirling est constitué de deux chambres, l'une chaude et l'autre froide, reliées par un régénérateur de volume constant pouvant être constitué de fils de cuivre tressés (voir figure 16). Le gaz, en circuit fermé, reçoit un transfert thermique d'une source chaude et cède un transfert thermique à la source froide. Le rôle du régénérateur, base de l'invention de Stirling, est fondamental pour obtenir une bonne efficacité. Dans son brevet original de 1816, Stirling explique que le gaz chaud entre dans la partie chaude du régénérateur et est progressivement refroidi durant son parcours pour ressortir par l'autre extrémité à une température presque identique à la température de la source froide. Dans le parcours inverse, le gaz est progressivement réchauffé. Cette astuce technologique permet d'avoir une partie des échanges thermiques internes au moteur.

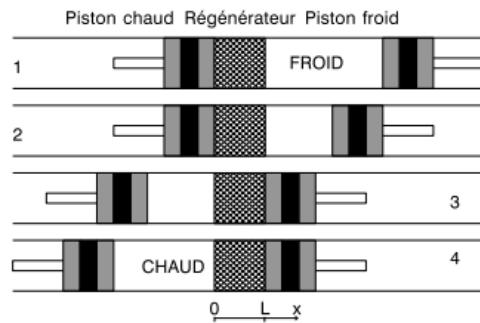


Figure 16 – Déplacement des pistons et régénérateur du moteur de Stirling.

Dans une première partie on comprend l'intérêt du régénérateur par le calcul de l'efficacité puis on analyse le rôle du volume et des pertes thermiques dans un régénérateur réel.

Constantes du problème :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante de Stephan : $\sigma = 5,67 \times 10^{-9} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^4$

Masse molaire du dihydrogène : $M_{H_2} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rapport des capacités thermiques de H_2 : $\gamma = C_p/C_V = 1,40$

Masse volumique du cuivre : $\rho = 8913 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Chaleur spécifique massique du cuivre : $c = 387 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Conductivité thermique du cuivre : $\lambda = 362 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Masse molaire du sodium : $M_{Na} = 22,96 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique du sodium : $\rho = 968 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Capacité thermique massique du sodium liquide : $c = 1230 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Température de vaporisation du sodium à pression atmosphérique : $T_v = 1156 \text{ K}$

Enthalpie molaire de vaporisation du sodium à pression atmosphérique : $\Delta H_{m,vap} = 99,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Description du cycle de Stirling étudié Le cycle associé à un moteur de Stirling est constitué de 2 isothermes et de 2 isochores. Il est décrit comme suit :

1 \rightarrow 2 : compression isotherme à $T_f = 313 \text{ K}$;

2 \rightarrow 3 : transformation isochore de la température T_f à la température $T_c = 1173 \text{ K}$;

3 \rightarrow 4 : détente isotherme à T_c ;

4 \rightarrow 1 : transformation isochore de la température T_c à la température T_f .

Caractéristiques Pour ce moteur on retient les caractéristiques suivantes :

- Température de la source chaude : 1173 K
- Température de la source froide : 313 K
- Volume minimum du gaz (uniquement chambre chaude et/ou froide) : $V_m = 1,0 \text{ L}$
- Volume maximum du gaz (uniquement chambre chaude et/ou froide) : $V_M = 2,0 \text{ L}$
- Volume du régénérateur accessible (lorsqu'il est pris en compte) : $V_r = 0,2 \text{ L}$
- Volume du régénérateur occupé par du cuivre : 0,6 L
- Masse de dihydrogène (assimilé à un GP) contenue dans le moteur : 0,01 kg.

1. Moteur de Stirling avec un régénérateur parfait.

Dans un premier temps on ne tient pas compte de la présence du régénérateur. Dans toutes les sous-questions qui suivent, le volume du régénérateur est nul ($V_r = 0$), comme indiqué sur la figure 17.

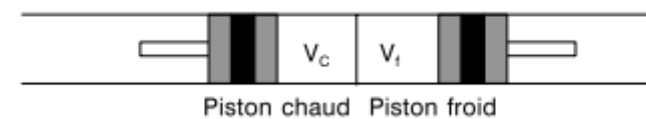


Figure 17 – Moteur de Stirling sans régénérateur.

- a) À partir des caractéristiques du moteur de Stirling, déterminer numériquement le nombre de moles n de gaz et les pressions p_1 , p_2 , p_3 et p_4 .
- b) Représenter le cycle moteur de Stirling sur un diagramme $p(V)$.
- c) Exprimer algébriquement la variation d'énergie interne ΔU_{ab} et les transferts énergétiques, W_{ab} et Q_{ab} , entre un état a et un état b pour une transformation isotherme.
- d) Exprimer algébriquement la variation d'énergie interne ΔU_{cd} et les transferts énergétiques, W_{cd} et Q_{cd} , entre un état c et un état d pour une transformation isochore.
- e) Calculer numériquement les travaux $W_{1\rightarrow 2}$, $W_{2\rightarrow 3}$, $W_{3\rightarrow 4}$, $W_{4\rightarrow 1}$.
- f) Calculer numériquement les transferts thermiques $Q_{1\rightarrow 2}$, $Q_{2\rightarrow 3}$, $Q_{3\rightarrow 4}$, $Q_{4\rightarrow 1}$.
- g) Que valent les transferts thermiques Q_c et Q_f provenant des thermostats chaud et froid si aucun dispositif supplémentaire n'intervient (pas de régénérateur) en fonction des transferts thermiques $Q_{1\rightarrow 2}$, $Q_{2\rightarrow 3}$, $Q_{3\rightarrow 4}$ et $Q_{4\rightarrow 1}$? Effectuer l'application numérique.
- h) Que vaut le travail W sur le cycle? Effectuer l'application numérique.
- i) En déduire numériquement l'efficacité sans régénérateur (e_{sr}).
- En présence d'un régénérateur parfait (volume négligeable, transfert parfait), les transferts thermiques $Q_{2\rightarrow 3}$ et $Q_{4\rightarrow 1}$ sont internes.
- j) Vérifier que les transferts thermiques $Q_{2\rightarrow 3}$ et $Q_{4\rightarrow 1}$ se compensent.
- L'efficacité est alors calculée à partir de $e = -\frac{W_{1\rightarrow 2} + W_{3\rightarrow 4}}{Q_{3\rightarrow 4}}$.
- k) Justifier cette expression.
- l) Calculer algébriquement et numériquement l'efficacité (e).
- m) Comparer l'efficacité (e) à l'efficacité de Carnot (e_c).

2. Régénérateur non idéal

Le régénérateur peut être constitué d'un empilement de disques de fils de cuivre tressés. On suppose que la température dans le régénérateur varie linéairement avec l'abscisse selon la loi : $T(x) = T_c + \frac{x}{L}(T_f - T_c)$. On prendra pour origine des abscisses la frontière chambre chaude/régénérateur. L représente la longueur du régénérateur. On ne tiendra nullement compte des aspects dynamiques. Il n'y a pas d'échange thermique entre les tranches élémentaires de fluide. Le volume accessible au gaz dans le régénérateur V_r est aussi appelé volume mort.

a) Influence du volume mort du régénérateur

Dans le régénérateur, le gradient de température conduit à une distribution de densité moléculaire en fonction des abscisses. Il est donc intéressant de remplacer cette distribution liée au gradient de température par un système équivalent d'un point de vue mécanique : le régénérateur sera alors supposé occupé par n_r moles

de dihydrogène à la température effective T_r , quelle que soit l'abscisse. Le volume mort du régénérateur vaut $V_r = 0,2 \text{ L}$.

i. Dans le régénérateur, en considérant que la pression est homogène, montrer que la température effective moyenne T_r s'exprime selon :

$$T_r = \frac{T_c - T_f}{\ln\left(\frac{T_c}{T_f}\right)}.$$

ii. Calculer numériquement T_r .

Pour les sous-questions iii. à vi., toutes les molécules présentes dans le régénérateur seront supposées être à la température T_r .

iii. À partir d'un bilan de matière, exprimer la pression p en fonction de n , R , des températures T_r , T_c , T_f et des volumes V_r , V_c et V_f , volumes associés au régénérateur, au piston chaud et au piston froid (voir figure 3). On considérera la pression identique dans le régénérateur et les deux chambres.

iv. Exprimer littéralement le travail $W_{1\rightarrow 2}$ puis effectuer l'application numérique.

v. Exprimer littéralement le travail $W_{3\rightarrow 4}$ puis effectuer l'application numérique.

vi. Comparer la valeur numérique du travail sur le cycle avec un volume mort de régénérateur de $V_r = 0,2 \text{ L}$ ($W_{V_r} \neq 0$) à sa valeur obtenue sans volume mort ($W_{V_r} = 0$). Commenter.

Pour les transferts thermiques, il est impératif de considérer le gradient de température dans le régénérateur.

vii. En discrétisant l'ensemble du système en fines tranches, chaque tranche de gaz est toujours à la température du thermostat local aussi bien dans les chambres que dans le régénérateur. Y a-t-il création d'entropie au cours d'un cycle? En déduire sans calcul l'efficacité.

b) Perte thermique dans le régénérateur

Soit x la fraction de chaleur non échangée dans le régénérateur par le gaz lors de la transformation isochore (x varie de 0 à 1). Cette fraction est supposée identique dans les deux sens de passage. Dans cette partie, le volume mort est supposé nul ($V_r = 0$).

i. Donner une raison qui pourrait expliquer que le transfert thermique n'est pas idéal.

ii. Exprimer l'efficacité sous la forme :

$$e = \frac{1 - \frac{T_f}{T_c}}{1 + C_2 \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right)},$$

C_2 étant une constante à exprimer en fonction de x , γ , V_M , V_m .

iii. Calculer numériquement C_2 et l'efficacité qui en résulte, en considérant un transfert non idéal correspondant à $x = 0,1$.

iv. Le volume de cuivre nécessaire à la construction du régénérateur vaut 0,6 L. Estimer la variation de température du cuivre induite par le passage du gaz du piston froid au piston chaud ($2 \rightarrow 3$) dans le cas non idéal $x = 0,1$.

c) Conduction thermique dans le régénérateur

Considérons une barre calorifugée en cuivre de longueur $L = 2R_{Cu}$ et de section $A = \pi R_{Cu}^2$ entre 2 thermostats de température T_c et T_f . On se place dans l'approximation d'un régime stationnaire.

i. Écrire la loi de Fourier.

ii. Calculer le flux de conduction thermique Φ^c dans le cas d'un volume $V = AL = 0,6$ L.

iii. Déterminer numériquement R_{Cu} et Φ^c .

iv. Dans une réalisation technologique d'un régénérateur, on utilise un empilement de disques de fils de cuivre en treillis. La conduction thermique est donc bonne dans le plan des disques et moyenne selon l'axe x . Commenter.

Corrigé 17 – Fonctionnement du moteur de Stirling

1.

a) D'après la masse de dihydrogène contenue dans le moteur, $n = 5,0$ mol. On calcule alors par la loi des gaz parfaits

$$p_1 = \frac{nRT_f}{V_M} = 65 \text{ bar} \quad ; \quad p_2 = \frac{nRT_f}{V_m} = 130 \text{ bar}$$

$$p_3 = \frac{nRT_c}{V_m} = 488 \text{ bar} \quad ; \quad p_4 = \frac{nRT_c}{V_M} = 244 \text{ bar}.$$

b) Le cycle est proposé sur la figure 18

c) Pour une transformation isotherme, l'énergie interne du gaz parfait, qui ne dépend que de la température, ne varie pas : $\Delta U_{ab} = 0$.

Si l'isotherme est parcourue de manière quasi-statique, on aura tout au long de la transformation $\delta W = -p_{\text{ext}} dV = -nRT dV/V$. Intégrée sur toute la transformation on obtient, avec T constante,

$$W_{ab} = nRT \ln \frac{V_a}{V_b}.$$

Par application du premier principe $\Delta U_{ab} = 0 = W_{ab} + Q_{ab} \Rightarrow Q_{ab} = -W_{ab}$.

d) On a, pour le gaz parfait, $\Delta U = C\Delta T$ d'où dans ce cas précis $\Delta U_{cd} = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_d - T_c)$.

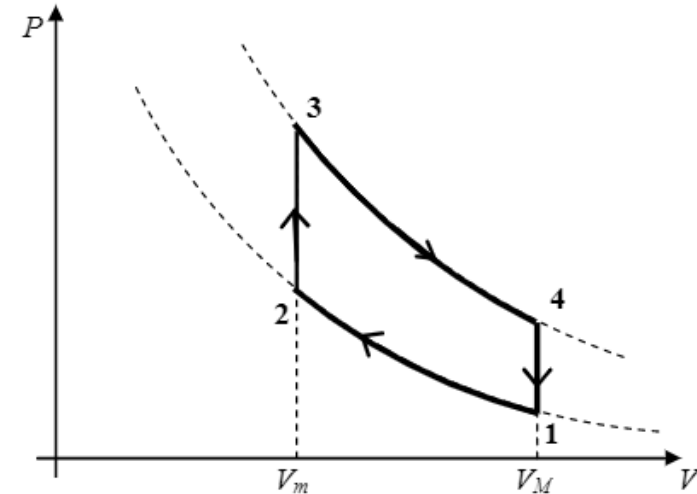


Figure 18 – Cycle du moteur de Stirling

Pour une isochore le travail des forces de pression est nul donc on réduit $W_{cd} = 0$. Par application à nouveau du premier principe il vient $Q_{cd} = \Delta U_{cd}$.

e) Progressons dans l'ordre :

1 \rightarrow 2 : isotherme à T_f de V_M à V_m donc $W_{1 \rightarrow 2} = nRT_f \ln \left(\frac{V_M}{V_m} \right) = nRT_f \ln(2) = 9,02 \text{ kJ}$.

2 \rightarrow 3 : isochore, donc $W_{2 \rightarrow 3} = 0$.

3 \rightarrow 4 : isotherme à T_c de V_m à V_M donc $W_{3 \rightarrow 4} = nRT_c \ln \left(\frac{V_m}{V_M} \right) = -nRT_c \ln(2) = -33,8 \text{ kJ}$.

4 \rightarrow 1 : isochore, donc $W_{4 \rightarrow 1} = 0$.

f) Rebelote pour les transferts thermiques :

1 \rightarrow 2 : isotherme à T_f de V_M à V_m donc $Q_{1 \rightarrow 2} = nRT_f \ln \left(\frac{V_m}{V_M} \right) = nRT_f \ln(2) = -9,02 \text{ kJ}$.

2 \rightarrow 3 : isochore de T_f à T_c donc $Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_c - T_f) = 89,4 \text{ kJ}$.

3 \rightarrow 4 : isotherme à T_c de V_m à V_M donc $Q_{3 \rightarrow 4} = nRT_c \ln \left(\frac{V_M}{V_m} \right) = nRT_c \ln(2) = 33,8 \text{ kJ}$.

4 → 1 : isochore de T_c à T_f donc $Q_{4 \rightarrow 1} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_f - T_c) = -89,4 \text{ kJ}$.

g) Lorsque le gaz s'échauffe pendant 2 → 3 l'énergie vient nécessairement du thermostat de chaud et de même sur l'isotherme 3 → 4. On a donc $Q_c = Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} = 123,2 \text{ kJ}$.

À l'inverse le transfert thermique $Q_{4 \rightarrow 1}$ ne peut venir que de la source froide de même que $Q_{1 \rightarrow 2}$ d'où $Q_c = Q_{4 \rightarrow 1} + Q_{1 \rightarrow 2} = -98,4 \text{ kJ}$.

h) Sur un cycle, du fait que U est une fonction d'état, on a nécessairement $\Delta U = 0$. Il faut donc que $W = -(Q_c + Q_f)$. On trouve alors $W = -24,9 \text{ kJ} < 0$ confirmant que c'est un cycle moteur. Le résultat est le même si on additionne les travaux des quatre étapes du cycle bien sûr.

i) L'efficacité vaut

$$e_{sr} = \left| \frac{W}{Q_c} \right| = 0,201.$$

j) On a déjà fait les calculs permettant d'affirmer que $Q_{2 \rightarrow 3} = -Q_{4 \rightarrow 1}$.

k) Puisqu'ici $Q_{2 \rightarrow 3}$ et $Q_{4 \rightarrow 1}$ sont internes le seul transfert thermique provenant de la source chaude est $Q'_c = Q_{3 \rightarrow 4}$. La nouvelle efficacité est alors

$$e = \left| \frac{W}{Q'_c} \right| = -\frac{W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4}}{Q_{3 \rightarrow 4}}.$$

l) D'après les expressions et valeurs numériques déjà trouvées on déduit $e = 0,733$. On peut d'ailleurs exprimer $e = 1 - T_f/T_c$.

m) On reconnaît l'expression du rendement idéal de Carnot pour une machine ditherme.

2.

a)

i. Notons S la section du volume accessible au gaz dans le régénérateur de sorte que $V_r = SL$. Dans la tranche comprise entre x et $x + dx$ on trouve dn moles de gaz à température $T(x)$ sous la pression p qui est supposé uniforme. La loi des gaz parfaits donne ainsi

$$dnRT(x) = pSdx \Rightarrow dn = \frac{V_r}{L} \frac{p}{RT(x)} dx.$$

On a alors

$$n_r = \int_{x=0}^L \frac{V_r}{L} \frac{p}{RT(x)} dx = \frac{pV_r}{RT_r} \quad \text{par définition de } T_r.$$

Finalement

$$\frac{1}{T_r} = \frac{1}{L} \int_{x=0}^L \frac{1}{T(x)} dx = \int \frac{1}{LT_c + (T_f - T_c)x} dx.$$

T_r est donc la moyenne harmonique de $T(x)$. Une primitive de $1/(ax + b)$ est $\ln(ax + b)/a$, donc

$$\frac{1}{T_r} = \frac{1}{T_f - T_c} \ln \left(\frac{LT_c + (T_f - T_c)L}{LT_c} \right) = \frac{1}{T_c - T_f} \ln \left(\frac{T_c}{T_f} \right).$$

C'est bien l'expression proposée par l'énoncé.

ii. L'application numérique donne $T_r = 651 \text{ K}$.

iii. Le dihydrogène (n moles au total) se partage entre le cylindre froid (n_f moles), le régénérateur (n_r moles) et le cylindre chaud (n_c moles). On a donc

$$n = n_f + n_r + n_c = \frac{pV_f}{RT_f} + \frac{pV_r}{RT_r} + \frac{pV_c}{RT_c}, \quad \text{d'où } p = \frac{nR}{\frac{V_f}{T_f} + \frac{V_r}{T_r} + \frac{V_c}{T_c}}.$$

iv. D'après la première figure de l'énoncé, pendant 1 → 2 on a $V_c = 0$ et V_r ne change pas. V_f passe de V_M à V_m . On a donc

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_f=V_M}^{V_m} p(V_f) dV_f = - \int_{V_M}^{V_m} \frac{nR}{\frac{V_f}{T_f} + \frac{V_r}{T_r}} dV_f = nRT_f \ln \left(\frac{V_M + V_r'}{V_m + V_r'} \right),$$

avec $V_r' = V_r T_f/T_r$. L'application numérique donne $V_r' = 0,096 \text{ L}$ et $W_{1 \rightarrow 2} = 8,44 \text{ kJ}$.

v. De la même manière selon 3 → 4 on a $V_f = 0$, V_r ne change pas et V_c passe de V_m à V_M , donc

$$W_{3 \rightarrow 4} = - \int_{V_c=V_m}^{V_M} \frac{nR}{\frac{V_c}{T_c} + \frac{V_r}{T_r}} dV_c = nRT_c \ln \left(\frac{V_m + V_r''}{V_M + V_r''} \right)$$

avec $V_r'' = V_r T_c/T_r$. L'application numérique donne $V_r'' = 0,360 \text{ L}$ et $W_{3 \rightarrow 4} = -26,9 \text{ kJ}$.

vi. Le travail total reçu lorsque $V_r \neq 0$ vaut donc $W = -18,5 \text{ kJ}$ et est inférieur (en valeur absolue) au travail obtenu sans régénérateur (on avait trouvé $W_{sr} = -24,8 \text{ kJ}$).

vii. Dans ce système tous les transferts thermiques se font entre sources ayant localement la même température. Ils sont donc réversibles et se font sans création d'entropie. Le rendement est ainsi le rendement idéal du cycle de Carnot.

b)

i. C'est probablement un effet dynamique : l'échange thermique entre le gaz et le régénérateur n'a pas le temps de se faire complètement du fait du passage rapide du gaz dans celui-ci lors du transfert d'un compartiment à l'autre.

ii. Comme $V_r = 0$ le travail reçu est le même que précédemment mais la source chaude doit fournir un transfert thermique différent. Par définition de x , on

a

$$Q'_c = xQ_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} = xn \frac{R}{\gamma - 1} (T_c - T_f) + nRT_c \ln \left(\frac{V_M}{V_m} \right).$$

On trouve alors l'expression de l'efficacité donnée par l'énoncé avec $C_2 = x \left((\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_M}{V_m} \right) \right)^{-1}$.

iii. Application numérique : $C_2 = 0.361$ et $e = 0.580$ au lieu de 0.733 pour le rendement de Carnot.

iv. Lors de cette transformation le gaz reçoit du cuivre une chaleur $(1 - x)Q_{2 \rightarrow 3}$ et le cuivre reçoit par définition le transfert opposé. On a alors $m_{\text{Cu}} c \Delta T_{\text{Cu}} = -(1 - x)Q_{2 \rightarrow 3}$ où m_{Cu} est la masse de cuivre et ainsi $\Delta T_{\text{Cu}} = -38,9 \text{ K}$.

c)

i. La loi de Fourier s'écrit $\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$.

ii. T est linéaire et $T(x) = T_c + \frac{x}{L}(T_f - T_c)$ donc Φ , qui est le flux de \vec{j}_{th} à travers une section de la barre, vaut

$$\Phi = A \frac{\lambda}{L} (T_c - T_f).$$

iii. On a $V = AL = \pi R_{\text{Cu}}^2 \times 2R_{\text{Cu}}$ donc $R_{\text{Cu}} = 4,6 \text{ cm}$ et $\Phi = 22,4 \text{ kW}$.

iv. Dans cette superposition de disque le contact entre deux disque est nettement moins bon que si on avait construit un bloc de cuivre, simplement par diminution de la surface réelle de contact. Cela protège d'un trop grand flux thermique non désirable, irréversible, du compartiment chaud vers le compartiment froid. Au contraire, le flux thermique radial du cuivre vers le gaz est maintenu efficacement, ce que l'on souhaite.

TD4

Transitions de phase

 Bibliographie

- Fillette, Froustey, Roussille (FFR), *Physique pour l'agrégation*, deBoek, 2023, Ch. 17. "Du fluide parfait à la transition de phase"
- Diu, Guthman, Lederer, Roulet (DGLR), *Thermodynamique*, Hermann, 2007, Ch. 5.

 Exercice 18 – Quelques questions sur les transitions de phase

Pour se lancer, quelques questions d'ordre général.

1. Qu'est-ce qu'une **phase** d'un point de vue thermodynamique ?
2. Donner différents exemples de **transitions de phase**.
3. Définir ce qu'est une **transition de phase**.
4. Définir l'**ordre** d'une transition de phase. Qu'est-ce qu'un **paramètre d'ordre** ?

Corrigé 18 – Quelques questions sur les transitions de phase

1.

Une **phase thermodynamique** est milieu matériel dans lequel les **propriétés du système** (mécaniques, thermodynamiques, électriques et magnétiques) **varient continument**.

En particulier, à l'équilibre thermodynamique, une phase est un milieu homogène dont les propriétés sont uniformes.

2. Voici une liste (non exhaustive) de transitions de phase :
 - Les changements d'état (vapeur/liquide/solide)
 - Les transitions entre variétés allotropiques d'un même corps pur solide (par effet de pression ou de température)
 - La transition ferromagnétique/paramagnétique
 - La transition métal normal/supraconducteur.
 - Les transitions dans les cristaux liquides (isotrope/nématique [orientation]/smectique [orientation + position]).

3. Un corps peut, suivant les conditions qui lui sont imposées, se présenter sous diverses phases.

Une **transition de phase** se produit lorsqu'une phase devient thermodynamiquement instable et que le système passe dans une nouvelle phase.

Une transition de phase se manifeste par un changement brutal qualitatif et quantitatif des propriétés macroscopiques du système lorsqu'on varie un des ses paramètres de contrôle (température, pression, champ magnétique...)[†].

4. Pour rappel le **paramètre d'ordre** est une quantité non unique qui est généralement nulle dans la phase symétrique (ou désordonnée, généralement la phase à haute température) et non nulle dans la phase ordonnée. C'est typiquement l'aimantation d'un solide ou une combinaison des masse volumique par exemple $\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{gaz}}$.

Il existe plusieurs définition de l'ordre d'une transition sur lesquelles il n'est pas utile de s'étendre. On retiendra :

Classification de Landau :

- **Transitions du premier ordre** : sans paramètre d'ordre ou paramètre d'ordre discontinu à la transition.
Ces transitions s'accompagnent d'une énergie latente de transition et qu'elles permettent la coexistence des phases. Ex : changements d'état.
- **Transitions du second ordre** : leur paramètre d'ordre est continu à la transition.
Elles ne font pas intervenir d'énergie latente de transition et ne permettent pas la coexistence des phase Ex : transition ferro-para.

[†] Point de vue mathématique (à ne pas présenter dans une leçon de physique d'agreg) : cela correspond à une non analyticité du potentiel thermodynamique adéquat (souvent l'énergie libre). Une fonction analytique étant une fonction développable en série entière en tout point de son domaine de définition. Ceci inclut les cas où le potentiel thermodynamique ou n'importe laquelle de ses dérivées partielles est discontinu ou diverge mais pas seulement ! Il existe des fonctions non analytiques en un point mais dont toutes les dérivées en ce point sont continues. Cela donne par exemple lieu à la transition BKT [Berezinsky–Kosterlitz–Thouless].

Exercice 19 – Changements d'état — Généralités

Dans cet exercice, on s'intéresse à présent aux **changements d'état d'un corps pur** en particulier.

1. Tout d'abord, quelques rappels :

a) Rappeler les noms des six changements d'état possible d'un corps pur.
 b) Représenter qualitativement sur un diagramme (P, T) les domaines des phases du corps pur typique (dioxygène par exemple). Comment est le système au niveau des lignes et des points sur ce diagramme ?

2. Corriger rapidement les affirmations suivantes :

a) Un changement d'état à lieu à température et pression constantes.
 b) Au cours d'un changement d'état isotherme d'un corps pur, l'énergie interne ne varie pas.

c) La vaporisation d'un corps pur est un processus adiabatique.

d) Au point triple, l'état du système est parfaitement déterminé.

On considère à présent un corps pur subissant un changement d'état biphasé (hors points pathologiques du diagramme PT). On note les deux phases A et B.

3. Quel est l'ordre de la transition $A \rightarrow B$?

4. Donner les conditions de coexistence des deux phases sur les variables d'état intensives du système.

5. Montrer que lors d'un changement d'état isotherme, le système libère une quantité de 'chaleur', nommée **chaleur latente** et notée $L_{A \rightarrow B}$. On exprimera $L_{A \rightarrow B}$ en fonction de l'entropie et de l'enthalpie de chaque phase dans le cas d'une transformation isotherme et isobare.

6. Dédurre des questions précédentes la **formule de Clapeyron** :

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{A \rightarrow B} = \frac{\Delta_{A \rightarrow B} H}{T \Delta_{A \rightarrow B} V},$$

où on a noté $\Delta_{A \rightarrow B} X = X_{m,B} - X_{m,A}$.

Indication : On pourra utiliser la relation de Gibbs–Duhem (cf. Ex. 2).

7. Discuter le cas particulier de l'eau : quel est l'effet d'un patineur exerçant une pression sur la glace sur la fonte de cette dernière ?

8. Finalement, quelles fonctions thermodynamiques varient durant un changement d'état ?

9. On introduit N_A et N_B le nombre de particules de A et B dans le système. On considère une grandeur extensive X (S, V, U, G, F, \dots) en un point M du diagramme d'état. Montrer la **règle des moments** : $N_A(M)(X_A - X_M) = N_B(M)(X_B - X_M)$,

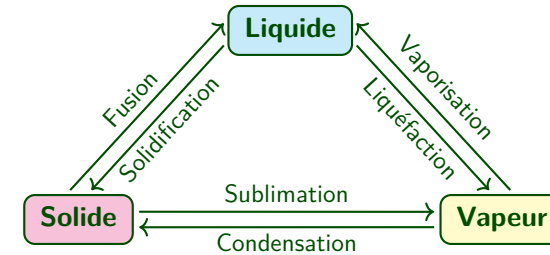
Noté plus concisément : $N_A \overline{MA} = N_B \overline{MB}$.

Remarque : tout ces résultats sont plus généralement valables pour toutes les transitions du premier ordre.

Corrigé 19 – Changements d'état — Généralités

1.

a)



b)

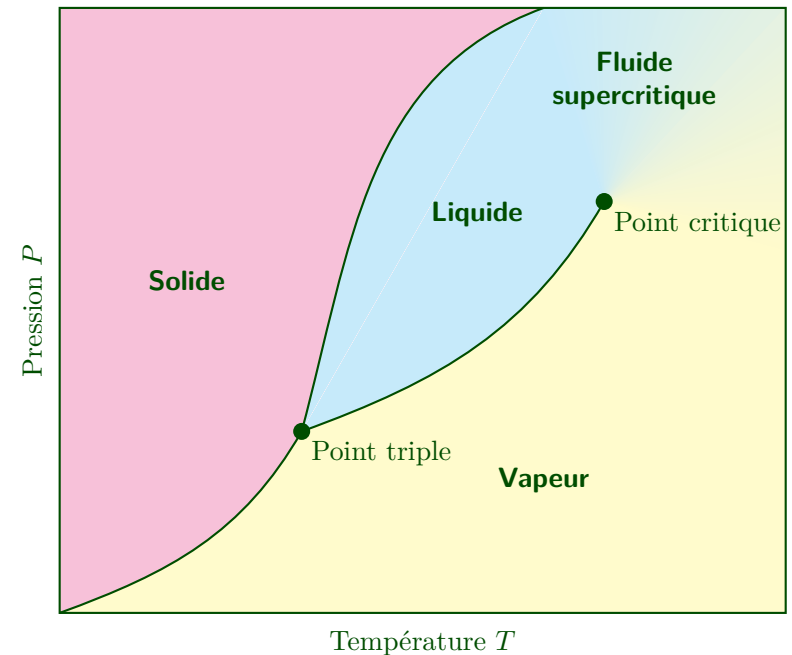


Figure 19 – Diagramme de phase $P-T$ typique pour un corps pur.

On a coexistence de deux phases sur les lignes de changement d'état, et de trois phases au niveau du point triple.

Au niveau du point critique, le système est toujours biphasé, mais les propriétés des deux phases étant identiques, il s'agit d'une transition du second ordre.

2. a) Le changement d'état à lieu à (P, T) constants uniquement si P ou T est imposé. Ce n'est pas P et T qui sont imposés mais une relation $P(T)$.

b) L'énergie interne des deux phases est différente : il s'agit d'une transition du premier ordre.

c) La vaporisation d'un corps pur absorbe de la 'chaleur' : c'est la chaleur latente.

d) Ce n'est pas exact car bien qu'on impose une relation $V(P, T)$, il manque la donnée de N ! V est extensif et ne peut dépendre que de variables intensives.

3. C'est une transition du premier ordre car la densité n'est pas continue à l'interface A/B.

4. Considérons les deux sous-systèmes \mathcal{S}_A et \mathcal{S}_B en contact avec libre échange de chaleur, de volume, et de matière. Les conditions d'équilibres de ces deux phases sont donc


$$T_A = T_B \quad (\text{éq. thermique}), \quad p_A = p_B \quad (\text{éq. mécanique}), \quad \mu_A = \mu_B \quad (\text{éq. chimique}).$$


En revanche, les $S_{m,i}$ et $V_{m,i}$ sont *a priori* différents.

5. Ainsi, il y a un échange thermique (échange d'entropie) avec le système $Q_{A \rightarrow B} = \int T \delta S_{\text{ech}}$.

La **chaleur latente**, ou **enthalpie de changement d'état**, est le transfert thermique reçu par un corps pur lors d'un changement d'état par unité de masse / quantité de mouvement. Pour un processus isotherme et isobare, on a par ailleurs

$$Q_{A \rightarrow B} / N = L_{A \rightarrow B} = \Delta_{A \rightarrow B} H = T \Delta_{A \rightarrow B} S.$$

 **ODG** Historiquement, le premier étalon pour mesurer l'énergie fût la **calorie** (Nicolas Clément), définie comme 'la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré centigrade la température d'un gramme d'eau' : $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}^\dagger$.

†  **Attention !** Il y a deux définitions de la calorie, la grande définie avec un kilogramme d'eau et la petite avec un gramme d'eau. Actuellement, c'est la petite qui est utilisée sur les tableau nutritionnels dans l'alimentaire.

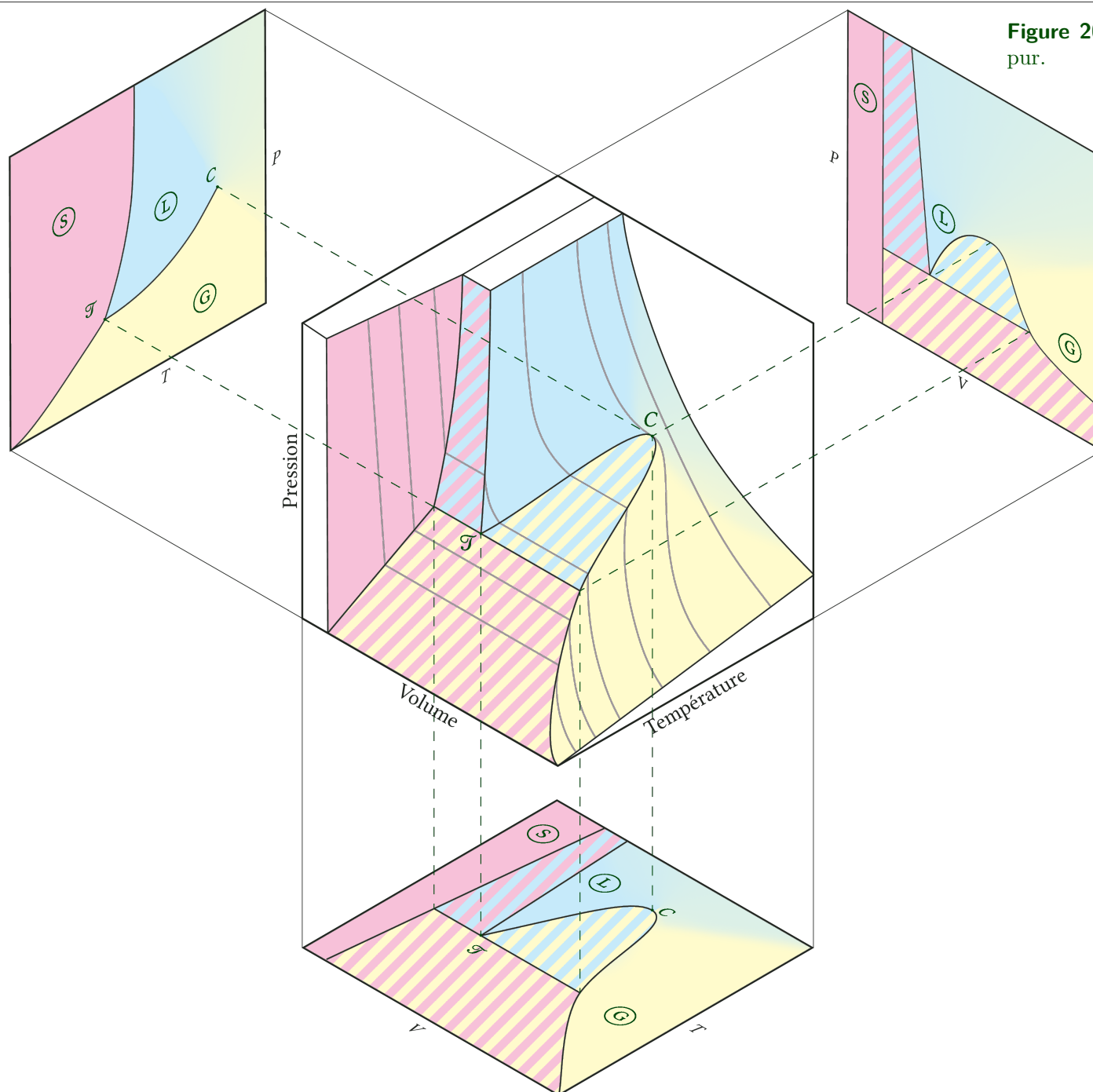


Figure 20 – Diagramme de phase 3D typique pour un corps pur.

Source : FFR, *Physique pour l'agrégation*.

6. Si on modifie la température initiale de l'équilibre de T_{eq} à $T_{\text{eq}} + dT$ tout en restant à l'équilibre des deux phases, la pression d'équilibre passe de p_{eq} à $p_{\text{eq}} + dp$ et les potentiels chimiques passent respectivement de $\mu_{\text{eq}}(T, P)$ à $\mu_{\text{eq}} + d\mu_A$ et $\mu_{\text{eq}} + d\mu_B$. Les potentiels chimiques des deux phases sont toujours égaux lorsque le système atteint son nouvel équilibre, on a donc :

$$d\mu_B = d\mu_A$$

Or, selon la relation de Gibbs–Duhem (cf. Ex. 2) appliquée à N_i moles de la phase i , la variation du potentiel chimique vaut :

$$N_i d\mu_i = V_i dp - S_i dT,$$

soit

$$d\mu_i = V_{m,i} dp - S_{m,i} dT,$$

et donc avec la relation précédente

$$V_{m,B} dp_{A \rightarrow B} - S_{m,B} dT = V_{m,A} dp_{A \rightarrow B} - S_{m,A} dT.$$

Comme (transition de phase de premier ordre) $V_{m,A} \neq V_{m,B}$ et $S_{m,A} \neq S_{m,B}$,

$$\frac{dp_{A \rightarrow B}}{dT} = \frac{S_{m,B} - S_{m,A}}{V_{m,B} - V_{m,A}}.$$

On en déduit :

Formule de Clapeyron : pour un corps pur à l'équilibre biphasé entre deux phases A et B, la pression $P(T)$ varie en fonction de la température T comme

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{A \rightarrow B} = \frac{\Delta_{A \rightarrow B} H}{T \Delta_{A \rightarrow B} V} = \frac{\Delta_{A \rightarrow B} S}{\Delta_{A \rightarrow B} V}.$$

7. D'après la formule de Clapeyron ci-dessus, la pente $\frac{dp}{dT}$ vient des signes de $\Delta_{\text{fus}} V$ et $\Delta_{\text{fus}} S$ (ou $\Delta_{\text{fus}} H$).

Pour une transformation solide–liquide, l'entropie est généralement plus grande dans la phase liquide (phase désordonnée) que dans la phase solide / ordonnée[†] ($\Delta_{\text{fus}} S > 0$) et le volume est généralement plus grand dans la phase liquide que dans la phase solide ($\Delta_{\text{fus}} V > 0$). La pente $p_{\text{fus}}(T)$ est donc positive la plupart du temps.

Pour la fusion de la glace, la pente est négative car le volume de la glace est plus grand que le volume de l'eau liquide, à cause de la forte directionnalité des liaisons hydrogène.

[†] Un contre-exemple est l'effet Pomerantchouk pour la fusion de l'hélium 3 en dessous de 0,3 K pour des raisons quantiques (cf. Ex. 21).

Ainsi, le patineur artistique exerçant une pression $p > p_0$ va faire fondre la glace sous lui car la température de fusion va passer en dessous de la température ambiante $T_{\text{fus}}(p) < T_0$ (la glace étant à l'équilibre solide–liquide à p_0, T_0).

8. Comme $G = \mu N$, on obtient :

Lors du changement d'état d'un corps pur :

$$\Delta_{A \rightarrow B} G = 0$$

et si le changement d'état est isotherme et isobare :

$$\Delta_{A \rightarrow B} H = T \Delta_{A \rightarrow B} S, \quad \Delta_{A \rightarrow B} F = -P \Delta_{A \rightarrow B} V, \quad \Delta_{A \rightarrow B} U = T \Delta_{A \rightarrow B} S - P \Delta_{A \rightarrow B} V.$$

9. Par extensivité de X , pour un système diphasé on a au point M

$$X_M = (N_A + N_B) X_{m,M} = N_A X_{m,A} + N_B X_{m,B},$$

d'où le résultat.

Ainsi, dans les diagrammes dont l'abscisse est une grandeur extensive massique (ou molaire), et où il y a coexistence de phases : (P, V) , (T, s) , $(\ln P, h)$, on peut lire directement la fraction molaire (ou massique) du système avec la règle des paliers :

$$x_A = \frac{\overline{MB}}{\overline{AB}}.$$

Exercice 20 – Compression d'un mélange air – vapeur d'eau

On enferme dans un cylindre droit de section $S = 100 \text{ cm}^2$ un mélange équimolaire d'air et de vapeur d'eau. Ce cylindre est fermé par un piston mobile sans frottement et de masse négligeable ; ses parois étant perméables aux transferts thermiques, il est placé dans un thermostat de température $T_0 = 373 \text{ K}$. Dans tout l'exercice le volume massique de l'eau liquide est négligé devant celui de la vapeur.

Les deux gaz sont considérés comme parfaits. La pression initiale est $2P_0 = 2 \text{ bar}$ et la hauteur initiale du cylindre est $h_0 = 20 \text{ cm}$. On augmente progressivement la pression jusqu'à la valeur finale $P_1 = 3P_0 = 3 \text{ bar}$.

1. Expliquer qu'il y a forcément un équilibre liquide-vapeur pour l'eau à l'état final.
2. Déterminer les pressions partielles de l'air $P_{a,1}$ et de l'eau $P_{e,1}$ dans l'état final.
3. Déterminer la hauteur h_1 du cylindre.
4. À l'état final, quelle proportion de l'eau totale se trouve sous forme vapeur ?
5. Quelle aura été la variation d'énergie interne ΔU du contenu du cylindre lors de l'évolution envisagée ?

Données : enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 373 K : $\Delta_{\text{vap}}H = 2250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Corrigé 20 – Compression d'un mélange air – vapeur d'eau

1. Dans l'état initial, l'air et la vapeur d'eau étant présents en même quantité, leur pression partielle respective dans le mélange sont toutes deux égales à P_0 . La vapeur d'eau est donc présente sous sa pression de vapeur saturante à 100°C et l'augmentation progressive de la pression entraîne un début de liquéfaction.

À l'état final il y a nécessairement un équilibre liquide vapeur car la liquéfaction totale de l'eau en présence d'air demanderait au piston de supporter une pression infinie (et de même un apport infini d'énergie). En effet, tant qu'il y a présence de vapeur d'eau dans le gaz, la pression partielle en eau doit être égale à la pression de vapeur saturante qui, à la température du système (maintenue constante ici) est d'un bar. Celle-ci étant proportionnelle à la quantité de matière de vapeur d'eau et à la pression totale on conçoit que, pour maintenir une pression partielle d'un bar avec une quantité de matière tendant vers 0, la pression totale du système doit diverger ce qui n'est mécaniquement pas possible.

2. Du fait qu'on conserve tout au long de la transformation l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, sa pression partielle reste constante : $P_{e,1} = P_0 = 1 \text{ bar}$. La pression partielle de l'air est obtenue par différence avec la pression totale : $P_{a,1} = 3P_0 - P_{e,1} = 2 \text{ bar}$.

3. L'air subit une compression isotherme d'où en utilisant la loi de Mariotte (l'air étant supposé parfait) on a $PV = \text{cste}$ et

$$P_0(Sh_0) = P_{a,1}(Sh_1) \Rightarrow h_1 = h_0/2 = 10 \text{ cm}$$

4. On néglige le volume de liquide et on considère la vapeur d'eau comme un gaz parfait. Il vient alors, pour la vapeur,

$$P_0(Sh_0) = \frac{m_0}{M}RT \quad \text{et} \quad P_1(Sh_1) = \frac{m_1}{M}RT.$$

On en déduit $m_1 = m_0/2$: la moitié de la masse d'eau initiale (ou de manière équivalente de sa quantité de matière) s'est liquéfiée.

5. La compression est isotherme de sorte que, déjà, la variation d'énergie interne de l'air (gaz parfait) est nulle. On s'intéresse ensuite à l'eau : U étant une fonction d'état on peut décomposer la transformation en une compression du gaz parfait puis le changement d'état d'une partie du gaz en liquide. Sur la première partie de la transformation l'énergie interne ne varie pas et sur la seconde partie, isobare, mieux vaut travailler avec l'enthalpie :

$$\begin{aligned} \Delta H_e &= -\frac{m_0}{2} \Delta_{\text{vap}}H = -\frac{MP_0Sh_0}{RT_0} \Delta_{\text{vap}}H \\ &= \Delta(U + pV) = \Delta U + P_0 \Delta V \quad \text{car pour l'eau} \quad P = P_0 = \text{cste}. \end{aligned}$$

Ainsi on a :

$$\Delta U = -\frac{MP_0Sh_0}{RT_0} \Delta_{\text{vap}}H - P_0 \Delta V = -1205 \text{ J}.$$

Exercice 21 – Solidification de l'hélium 3

L'Hélium 3 possède une propriété remarquable à basse température : l'entropie de la phase liquide est inférieure à celle de la phase solide au-dessous de $T_0 = 0,3 \text{ K}$, c'est l'effet Pomerantchouk[†]. C'est cette propriété qui vaut à l'hélium 3 d'être fréquemment utilisé pour effectuer des refroidissements cryogéniques en le comprimant adiabatiquement.

On supposera que l'entropie molaire de la phase solide provient uniquement du désordre associé aux spins nucléaires et s'écrit $S_s = R \ln(2)$, indépendamment de la température. Par ailleurs, on admettra que l'entropie molaire de la phase liquide varie linéairement avec T : $S_\ell = \alpha RT$ avec $\alpha = \ln(2)/0,3 \text{ K}^{-1}$ de sorte que, pour $T = T_0$, $S_\ell = S_s$. Pour $T < T_0$, les diagrammes $p(V)$ ont l'allure habituelle, avec un palier de fusion.

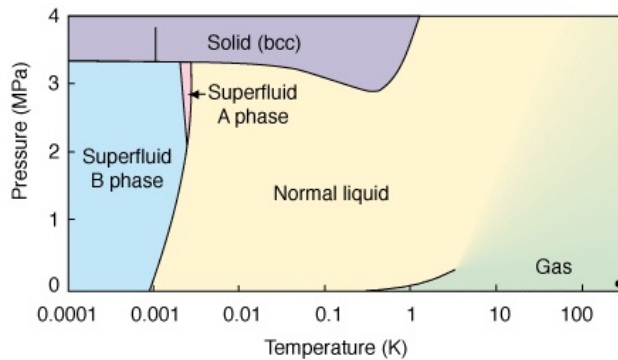


Figure 21 – Diagramme de phase de l'hélium 3.

1. Calculer $L_{\text{fus}}(T)$ au-dessous de T_0 . Préciser le sens des échanges de chaleur au cours de la fusion et de la solidification. Tracer la courbe $L_{\text{fus}}(T)$ pour $0 < T < T_0$. Déterminer la température T_{min} correspondant au minimum de $L_{\text{fus}}(T)$ et calculer la chaleur latente molaire correspondante.

2. Établir l'expression de la pression de solidification $p_s(T)$ en fonction de T et de ΔV_m . On a $\Delta V_m > 0$ que l'on suppose indépendant de T . Sachant que $p_s(T_0) = 28,8 \text{ atm}$ et $\Delta V_m = 1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, calculer la pression de solidification à $T = 0 \text{ K}$. Tracer l'allure de la courbe $p_s(T)$.

Indication : On pourra utiliser la formule de Clapyeron (cf. Ex. 19).

3. On envisage une compression adiabatique réversible à partir d'un état initial A, où la température est $T_A < T_0$ et où ^3He est entièrement liquide, à un état final B, à la température $T_B < T_A$ où une fraction molaire x de ^3He a été solidifiée. Déterminer x en fonction de T_A et T_B et représenter $x(T_B)$ pour $T_A = 0,2 \text{ K}$.

[†] L'effet Pomerantchouk vient de l'interaction entre les spins nucléaires des atomes, qui est contrainte dans le liquide par principe de Pauli, alors qu'elle est libre dans le solide où les positions des atomes dans la maille les différencient.

Corrigé 21 – Solidification de l'hélium 3

1. En considérant une évolution réversible de changement d'état à $T < T_0$, on a, par mole,

$$L_{\text{fus}}(T) = T(S_\ell - S_s) = RT(\alpha T - \ln(2))$$

soit

$$L_{\text{fus}}(T) = RT \ln(2) \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

On constate qu'il faut extraire de la chaleur pour obtenir l'hélium 3 liquide et en fournir pour obtenir l'hélium 3 solide ! C'est tout à fait inhabituel (effets quantiques). Le tracé attendu est le suivant :

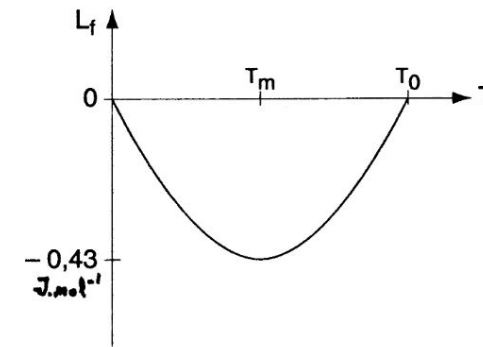


Figure 22 – Chaleur latente de fusion sur la plage de température qui nous intéresse. Le fait remarquable est l'existence d'un minimum.

L'extremum correspond à $dL_{\text{fus}}/dT = 0$ i.e. $T_{\text{min}} = T_0/2 = 0,15 \text{ K}$ et $L_{\text{fus}}(T_{\text{min}}) = -0,43 \text{ mol}^{-1}$.

2. Formule de Clapeyron :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{L_{\text{fus}}(T)}{T\Delta V_m}$$

où $L_{\text{fus}}(T)$ est la chaleur latente (préférez la formule enthalpie de changement d'état, mais la dénomination chaleur latente est encore beaucoup utilisée) molaire de fusion et $\Delta V = V_{m,l} - V_{m,s}$ est la différence des volumes molaires des phases liquide et solide. $p_s(T)$ est la pression d'équilibre de solidification.

$$\frac{dp_s}{dT} = L_{\text{fus}} T \Delta V = \frac{R \ln(2)}{\Delta V} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

intégré en

$$P_s(T) = \frac{R \ln(2)}{\Delta V} \left(\frac{T^2}{2T_0} - T + C \right)$$

et la connaissance de $P_s(T_0)$ donne la valeur de la constante C :

$$C = \frac{T_0}{2} + \Delta V \frac{P_s(T_0)}{R \ln(2)}$$

et ainsi, $P_s(0) = 36 \times 10^5$ Pa. L'allure de $P_s(T)$ est la suivante :

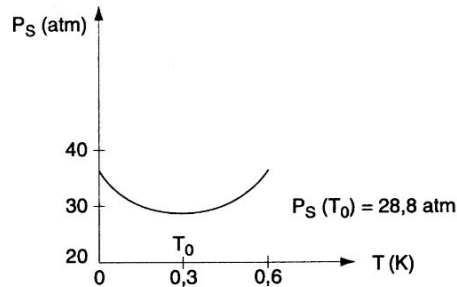


Figure 23 – Pression d'équilibre de solidification de l'hélium 3 (en atmosphère) en fonction de la température (en Kelvin).

On note l'évolution étrange de la pression en dessous de T_0 , toujours liée aux effets quantiques.

3. À T_A , $S_A = \alpha R T_A$ et à T_B , $S_B = x R \ln(2) + (1-x) \alpha R T_B$. Or, l'évolution est isentropique donc $S_A = S_B$ et on tire

$$x = \frac{\alpha(T_A - T_B)}{\ln(2) - \alpha T_B} = \frac{T_A - T_B}{T_0 - T_B}$$

La représentation attendue est la suivante :

On note que par compression, x augmente et T_B diminue, ce qui n'est encore une fois pas commun !

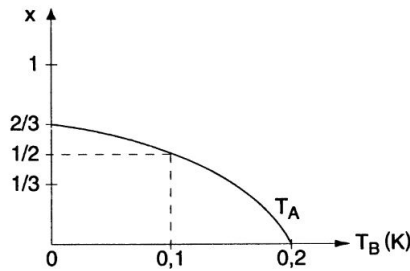


Figure 24 – Fraction d'hélium 3 solidifiée dans le système en fonction de la température de l'état final.

Exercice 22 – Transition liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals

1. Pour un gaz parfait, que se passe-t-il si on fait tendre la température (par exemple) vers 0 K ? Quel ingrédient manque-t-il au modèle pour décrire la transition de phase ?

Le but de cet exercice est de montrer que l'équation d'état d'un fluide de Van der Waals permet de prédire que pour une température inférieure à une température critique, il peut exister deux phases de volumes massiques différents qui ne coexistent à l'équilibre qu'à une pression donnée (pour une température fixée).

2. Rappeler graphiquement la forme des isothermes d'un fluide de Van der Waals, en particulier pour des températures inférieures à la température critique T_c .

3. Montrer que la stabilité du système implique

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T > 0.$$

4. Montrer que pour un certain intervalle de pression, et dans un certain domaine de température, le fluide de Van der Waals peut posséder deux états d'équilibre stable. On supposera dans la suite que l'état le plus dense décrit une phase liquide et l'état le moins dense une phase gazeuse. Repérer ces deux états sur le graphe.

5. En considérant les dérivées partielles successives de l'enthalpie libre par rapport à la pression à température constante, donner l'allure des courbes $G(p)$ correspondant aux différentes branches de l'isotherme T_0 dans le diagramme (G, p) .

Indication : Démontrer que $\partial G / \partial p|_T = V$ et $\partial^2 G / \partial p^2|_T = -\chi_T V$ puis réfléchissez, pour le tracer, aux différentes pentes, à la convexité de chaque morceau de courbe et à la position relative de certains points particuliers.

6. On note $M=Q$ le point d'intersection des deux branches stables dans ce diagramme. Discuter l'évolution d'un mélange liquide – vapeur pour $p < p_M$ et pour $p > p_M$. À quelle condition les deux phases peuvent-elles coexister ?

7. Montrer que p_{sat} est caractérisée par l'égalité des aires comprises entre la courbe de l'isobare $p = p_{\text{sat}}$ et celle de l'isotherme.

8. Lorsqu'on détend un liquide, on constate parfois qu'il reste liquide dans des conditions où il devrait être gazeux. Il y a un retard à la vaporisation. Quels arcs des diagrammes (G, p) et (p, V) rendent compte de cet état métastable ? Même question pour les retards à la liquéfaction. Déterminer alors quels sont les arcs métastables sur le diagramme de Clapeyron. Proposer des exemples d'applications.

Corrigé 22 – Transition liquide-vapeur d'un fluide de Van der Waals

1. Rien. Le modèle du gaz parfait ne permet pas d'expliquer la transition de phase : un gaz parfait est stable pour tout triplet (T, p, V) .

L'ingrédient qui manque est l'interaction entre les particules, ce qui peut rendre le gaz instable dans certaines régions (T, p, V) , comme on l'a vu dans le cadre du gaz de Van der Waals dans le TD1 (Ex. 6).

2.

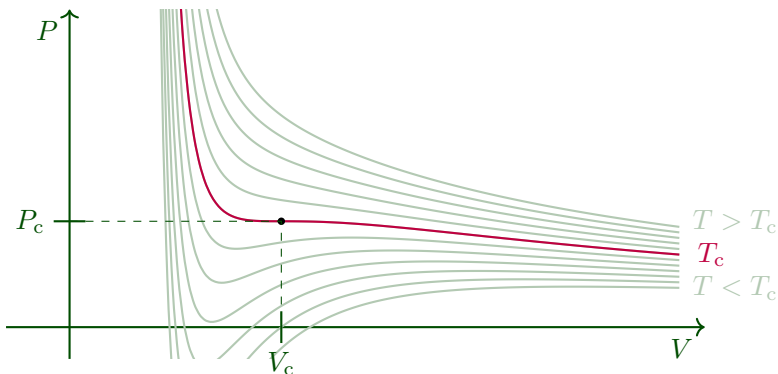


Figure 25 – Isothermes de Van der Waals dans le plan (P, V) .

3. La condition de stabilité impose que le volume du système ne doit pas augmenter si la pression augmente, car sinon le système exploserait (cf. Ex 12) :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T > 0 \quad \text{impose que} \quad \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T < 0.$$

4. La fonction $p(V)$ doit donc être strictement décroissante. Et ce n'est pas le cas sur tout le domaine de volume étudié pour les isothermes de Van der Waals de températures inférieures à une température critique T_c : il existe une zone problématique sur laquelle $p(V)$ croît. Sur la Figure 26 cela concerne la branche NP en pointillés et la zone en rouge délimitée par la **courbe spinodale**.

5. De la définition $G = H - TS$ on déduit immédiatement $dG = V dp - S dT$ de sorte que

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -V \chi_T.$$

De la première égalité, on déduit que G est strictement croissante ($V > 0$) et comme

$$p_N < p_M = p_Q < p_P \quad \text{on a donc} \quad G_N < G_M = G_Q < G_P.$$

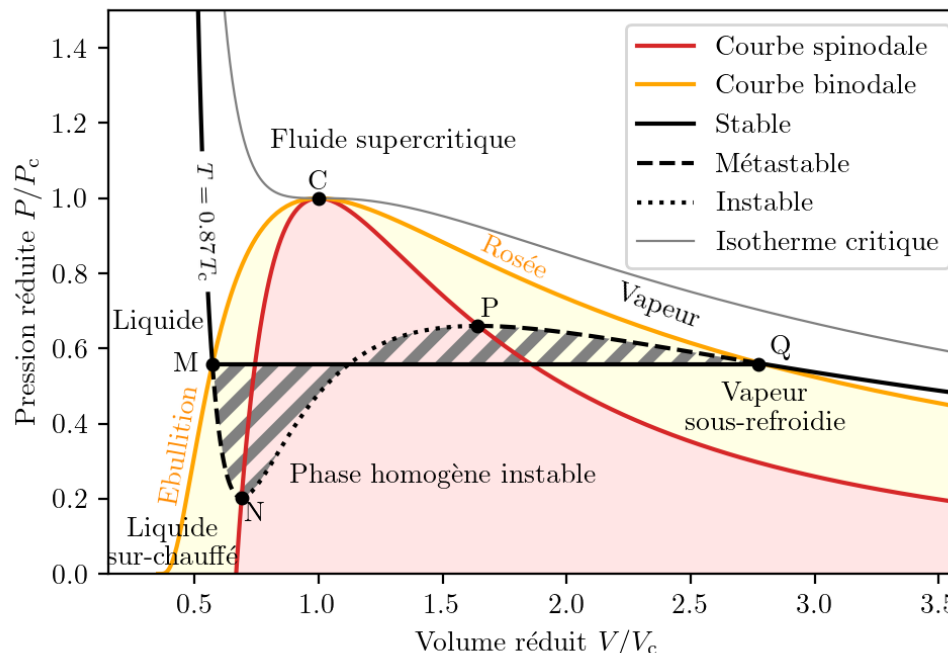


Figure 26 – Isotherme du fluide de Van der Waals pour une température inférieure à la température critique. La branche avant N correspond à la phase liquide, la branche NP est instable et la branche après P correspond à la vapeur. L'aire hachurée correspond à la construction du palier de Maxwell. Les courbes spinodale et binodale sont représentées respectivement en rouge et en orange.

On donne le 'tableau de variation' de G sur les différentes branches MNPQ :

Branches	Q	P	N	M
État	Vapeur	Instable	Liquide	
V	$V_Q > V_P > V_N > V_M > 0$			
$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	Strictement croissant de moins en moins pentu			
χ_T	+	-	+	+
$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$	Concave	Convexe	Concave	

Le graphe de $G(p)$ est alors extrêmement contraint et prend nécessairement la forme en Figure 27.

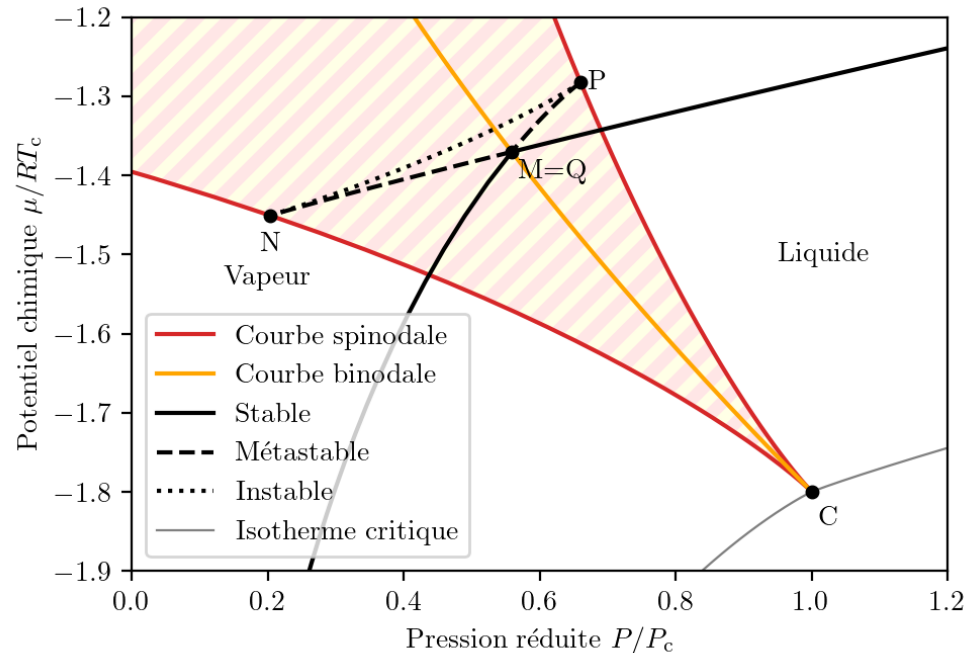


Figure 27 – Graphe représentant l’allure des variations de l’enthalpie libre avec la pression du système étant données les contraintes géométriques explicitées plus haut.

6. Ce point correspond aux points $M=Q$ sur la Figure 27.

- Si $p < p_M$ l’enthalpie est plus faible sur la branche en traits pleins que sur la branche en tirets de sorte que la vapeur est plus stable : le mélange devient totalement vapeur.
- Si $p > p_M$ l’enthalpie est plus faible sur la branche en tirets de sorte que la vapeur est plus stable : le mélange devient totalement liquide.

Ainsi, il n’y a qu’à la pression $p = p_M$ que, les enthalpies des deux phases étant égales, on peut espérer les voir coexister. Cette pression est donc par définition la pression de vapeur saturante p_{sat} .

Le faisceau de **courbe de saturation**, aussi appelée **courbe binodale**, $p_{\text{sat}}(T)$, et les volumes correspondants (**courbe de rosée** et **d’ébullition**) sont délimités en orange sur les Figures 26 et 27.

7. On considère la transformation de M à Q selon l’isotherme représentée Figure 26. Comme ces deux états initial et final sont à la pression $p = p_{\text{sat}}$ l’enthalpie et la même dans une phase ou dans l’autre et $\Delta G = 0$. Comme de plus on a effectivement suivi l’isotherme on peut écrire $dG = V dp$. Une intégration par partie permet alors d’écrire

$$\Delta G = 0 = [Vp]_M^Q - \int_{V_M}^{V_Q} p(V) dV,$$

soit ce qu’on appelle la **règle du palier de Maxwell** :

$$\int_{V_M}^{V_Q} p(V) dV = (V_Q - V_M)p_{\text{sat}}.$$

Cela revient à considérer que l’aire algébrique hachurée sur la Figure 26 doit être nulle.

8. Considérons un liquide à une pression $p > p_{\text{sat}}$, auquel on fait subir une détente isotherme lente. Le point représentatif de l’état du corps dans le diagramme (G, p) se situe sur la branche liquide de l’isotherme (avant MN) et se déplace vers M . En l’absence de perturbation, il est possible que le corps se retrouve sur la portion d’états d’équilibre locaux mais pas globaux : on dit qu’il sont métastables. Dans ce cas, le **liquide sur-chauffé** (retard à l’ébullition), peut évoluer vers la branche vapeur globalement stable (QP avant Q) de deux manières :

- **Nucléation** : en restant sur (MN) , une perturbation d’amplitude finie (noyau) fait croître des bulles de vapeurs et le système entre en ébullition localisée (diffusion normale).
- **Décomposition spinodale** : la pression augmente progressivement jusqu’à passer la courbe spinodale en N et tombe sur la branche stable de vapeur : le système entre alors en ébullition globale brutale (diffusion inverse).

De même, si on prend un gaz qu’on comprime lentement, on peut demeurer sur la branche (MP) métastable sous forme de **vapeur sous-refroidie** (en retard à la condensation), et peut subir une nucléation par apparition de gouttes ou une décomposition spinodale brutale.

Quelques applications :

- **Chambres à brouillard** : une vapeur sous-refroidie est perturbée et se condense au passage de particules énergétiques.
- **Chambres à bulles** : un liquide sur-chauffé est perturbé et se vaporise au passage de particules énergétiques. On matérialise alors les trajectoires des particules.
- **Chaufferettes physiques** (dites aussi bouillottes magiques) : une solution aqueuse saturée en acétate de sodium en surfusion fournit de la chaleur se

solidifiant lorsqu'on tord une pastille qui libère des germes de cristaux d'acétate[†].

- Nuages d'ondes orographiques : la vapeur d'eau atmosphérique est souvent dans un état sous-refroidi et peut-être perturbée par des ondes internes (ondes de gravité liées au relief), formant des nuages strillés.
- Trainées de condensation et ensemencement des nuages : la dispersion d'aérosols en altitude (par des avions par exemple) provoque la nucléation de la vapeur d'eau de l'atmosphère, jusqu'à pouvoir déclencher des précipitations[†].

Exercice 23 – Métastabilité et surfusion

D'après la *Composition de Physique 2019 (Partie C)*.

Le but ici est de comprendre comment un liquide peut exister sous forme liquide alors qu'il se trouve à une température inférieure à sa température de solidification et comment une légère perturbation peut permettre de rompre cet équilibre.

On donc un système diphasé (Σ_d) en équilibre avec le milieu extérieur assimilé à un thermostat à la température constante T_0 et à un réservoir de pression à la pression P_0 . Le système (Σ_d) est constitué de glace solide et d'eau liquide. La température T_0 est inférieure à la température T_{fus} de fusion de la glace à la pression P_0 . On considère le système représenté figure 28 où un germe solide (glace) sphérique de rayon r se trouve dans un volume d'eau liquide. La masse totale du système (liquide + glace) vaut m .

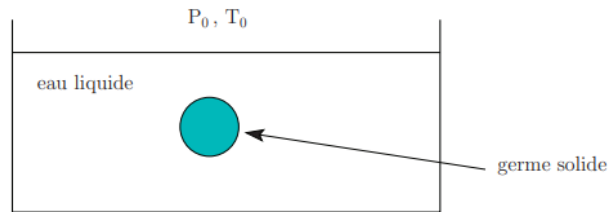


Figure 28 – Germe de glace dans de l'eau liquide

1. Montrer que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique pertinent à utiliser et l'exprimer en fonction des enthalpies libres massiques de l'eau liquide g_ℓ , de la glace g_s à la température T_0 et à la pression P_0 , de r , m et v_s où v_s est le volumique massique de la glace à la température T_0 .

2. Dans les conditions de l'expérience l'eau devrait être entièrement solide, déterminer alors le signe de $g_s - g_\ell$.

[†] Les poches de glace instantanée, elles, fonctionnent avec une réaction endothermique.

[†] L'effet des canons à grêle qui repose sur l'utilisation d'ondes de chocs pour déclencher la grêle est encore débattu actuellement.

3. Pour expliquer la présence d'un germe solide, on tient alors compte du coefficient γ de tension superficielle à l'interface, glace/eau liquide.

a) Comment le coefficient de tension superficielle est-il défini habituellement ?

b) Quelle est la définition thermodynamique de ce coefficient γ ?

c) Cela conduit à ajouter un terme d'énergie de surface $4\pi\gamma r^2$ à l'expression de l'enthalpie libre du système G . Donner la nouvelle expression de G du système et représenter l'allure du graphe donnant les variations de G en fonction de r . Mettre en évidence un rayon r_c non nul qui rend G extrémale. On exprimera r_c en fonction $g_\ell - g_s$, γ et v_d .

4. Sans apport d'énergie, quelle est l'évolution du système considéré au départ ? On pourra étudier deux cas selon que $r > r_c$ ou $r < r_c$. En déduire qu'on peut aussi faire cesser la surfusion de l'eau par ajout de « germes » de glace solide.

5. On suppose que la pression P_0 est la pression atmosphérique et $T_0 = 255,15$ K soit -18°C . Pour cette température et cette pression $|g_s - g_\ell| = 22,0$ kJ.kg⁻¹, $v_s = 917$ kg.m⁻³ et $\gamma = 2,20 \cdot 10^{-2}$ N.m⁻¹. Calculer r_c et commentez cette valeur.

6. Expliquer alors qu'on peut sortir une bouteille d'eau liquide d'un congélateur où la température vaut -18°C à la pression atmosphérique et par une simple agitation, que l'eau de la bouteille se solidifie instantanément.

Corrigé 23 – Potentiels thermodynamiques et métastabilité

Voir composition de physique 2019 et correction associée.

Exercice 24 – Modèle de Landau des transitions de phase

Expérimentalement, on observe qu'à pression P et température T fixées, certains corps possèdent des propriétés magnétiques dépendant de la température T .

- En dessous d'une température critique $T < T_c$ appelée température de Curie, ils sont ferromagnétiques : ils possèdent une aimantation rémanente $\vec{M}(T)$ non nulle à excitation magnétique \vec{H} nulle[†]. $\vec{M}(T)$ varie continument en fonction de la température.
- Au dessus de $T > T_c$, ils deviennent paramagnétiques : ils ont une aimantation nulle $\vec{M} = \vec{0}$ à excitation magnétique \vec{H} nulle.

1. Tracer l'allure de la magnétisation d'un ferromagnétique en champ nul en fonction de la température. On introduira la température critique T_c . Tracer un graphe similaire correspondant à la transition liquide-vapeur au voisinage du point critique.

2. Ces transitions de phase sont-elles du premier ou second ordre ?

Nous allons à présent de modéliser d'un point de vue macroscopique un corps magnétisé à pression P , température T , et excitation magnétique \vec{H} constantes, imposées par l'extérieur. On va étudier le cas où T est proche de T_c et \vec{H} est faible (voir nulle).

Les travaux volumiques liés à l'aimantation peuvent s'écrire[‡]

$$\delta W_H^{\text{vol}} = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}.$$

On recherche à (T, p, \vec{H}) fixées, la valeur \vec{M}_{eq} de l'aimantation à l'équilibre.

3. Quel est le potentiel G^* dont la minimisation permet d'obtenir \vec{M}_{eq} ? Donner les variables et les paramètres d'état dont il dépend. Quelle équation permet d'obtenir \vec{M}_{eq} ?

4. Cas $\vec{H} = \vec{0}$.

a) Justifier que pour $M = |\vec{M}|$ petit, on peut écrire[§]

$$G^*(T, p, \vec{H} = \vec{0}; \vec{M}) \simeq G_0(T) + a(T)M^2 + b(T)M^4 + \dots$$

b) Quel doivent être les signe de $a(T)$ et $b(T)$ en fonction de la température ? Tracer pour $T < T_c$ et $T > T_c$ le profil de potentiel $G^*(M)$. En déduire une forme

[†] En général, les cristaux ferromagnétiques sont organisés en domaines (de Weiss) de taille mésoscopique, possédant chacun une aimantation non nulle mais dont la direction de l'aimantation peut varier d'un domaine à l'autre en champ nul, pouvant résulter en une aimantation moyenne globale nulle. Dans ce qui suit, on considère toujours l'aimantation d'un domaine unique. Vous étudierez tout cela en détail dans les cours et TD de physique du solide.

[‡] Voir le TD de magnétisme dans les milieux ou consulter le DGLR, complément 3.E.

[§] toutes ces fonctions dépendent aussi implicitement de la pression, mais on ne s'intéressera pas par la suite à cette dépendance.

simple pour $a(T)$ et $b(T)$ pour $T \simeq T_c$. On gardera cette forme jusqu'à la fin de l'exercice.

c) Donner l'expression de $M_{\text{eq}}(T)$ correspondant à l'équilibre. Tracer le diagramme $M(T, \vec{H} = \vec{0})$.

d) Retrouver que la transition étudiée se fait sans chaleur latente.

e) Montrer que la capacité thermique à pression constante (en champ nul) est discontinue à la transition.

f) Dans quel cas est-il nécessaire d'écrire les termes d'ordre supérieur (M^6 , M^8 , etc.) pour décrire cette transition de phase ?

5. Cas $\vec{H} \neq \vec{0}$. Reprendre le raisonnement de la question précédente pour \vec{H} non nul mais faible. On supposera que les coefficients $a(T)$ et $b(T)$ dépendent faiblement de \vec{H} .

a) Tracer qualitativement les profils de $G^*(T)$ et $M_{\text{eq}}(H)$.

b) Donner l'équation vérifiée par $M_{\text{eq}}(T, H)$.

c) La transition est-elle sans chaleur latente cette fois-ci ?

d) Montrer que la susceptibilité magnétique χ vérifie la **loi de Curie-Weiss**

$$\chi \propto 1/(T - T_c) \quad \text{pour } T > T_c.$$

6. Lors d'une transition de phase du deuxième ordre, au voisinage du point critique, les systèmes physiques ont des comportements universels en lois de puissances caractérisés par des exposants, dits critiques.

a) Calculer les exposants critiques du modèle de Landau :

$$C_P(B = 0) \propto |T - T_c|^{-\alpha} \quad M(B = 0) \propto (T_c - T)^\beta$$

$$\chi(B = 0) \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad M(T = T_c) \propto B^{1/\delta}$$

b) La valeur expérimentale de β est proche de 0,35. Commenter.

Corrigé 24 – Modèle de Landau des transitions de phase

1. Pour la branche où l'aimantation M est positive, sa valeur décroît depuis $M(T = 0) > 0$ à $M(T = T_c) = 0$ avec une pente verticale en $M = 0$. Pour $T \geq T_c$, l'aimantation est nulle.

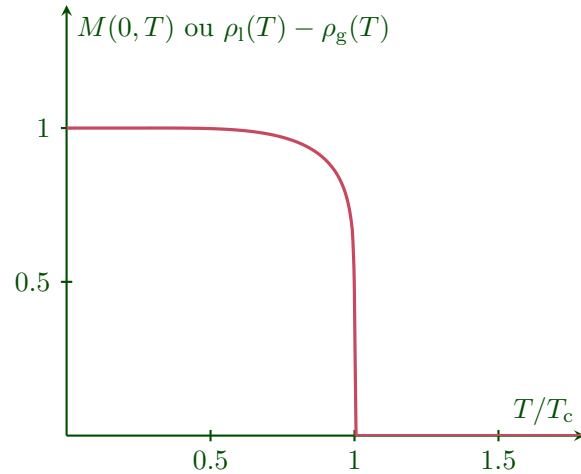


Figure 29 – Profil typique du paramètre d'ordre pour une transition ferromagnétique-paramagnétique et liquide-vapeur.

D'un point de vue mésoscopique, plusieurs domaines avec différentes aimantations cohabitent, que l'on peut interpréter comme étant des domaines de Weiss. Au delà de la température critique, il n'y a plus qu'une phase paramagnétique d'aimantation nulle.

Par analogie, pour la transition supercritique d'un fluide, deux phases avec différentes densités volumiques ρ cohabitent : le liquide et la vapeur. Ce qui joue le rôle de l'aimantation est la densité volumique qui peut prendre deux valeurs ρ_l et ρ_g pour $T \leq T_c$ mais une seule pour $T \geq T_c$ (le fluide supercritique). C'est alors la différence des densités qui s'annule en $T = T_c$.

2. La transition est du second ordre car l'aimantation varie continument à $T = T_c$. Toutes les dérivées premières du potentiel thermodynamique adéquat sont continues à la traversée de T_c .

3. À (T, p, \vec{H}) fixées, la fonction d'état adaptée à décrire le système est

l'enthalpie libre magnétique[†]

$$G(T, p, \vec{H}) = U - TS + PV - \mu_0 V \vec{H} \cdot \vec{M},$$

et le potentiel thermodynamique à utiliser est l'enthalpie libre magnétique extérieure :

$$G^*(T, p, \vec{H}_{\text{ext}}; \vec{M}) = U - TS + PV - \mu_0 V \vec{H}_{\text{ext}} \cdot \vec{M}.$$

Sa minimisation par rapport à \vec{M} permet de retrouver la valeur de $G(T, p, \vec{H})$ à l'équilibre (second principe). On trouve donc $M_{\text{eq}}(T, p, \vec{H}_{\text{ext}})$ en minimisant G^* :

$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial M_i} \right)_{T, p, \vec{H}_{\text{ext}}} \Big|_{\vec{M} = \vec{M}_{\text{eq}}(T, p, \vec{H}_{\text{ext}})} = 0.$$

4. Cas $\vec{H} = \vec{0}$.

a) Pour un champ magnétique nul, le milieu est isotrope : l'énergie du système est la même quelle que soit la direction de \vec{M} . L'enthalpie libre ne dépend ainsi que du module M de \vec{M} et pas de son orientation de sorte qu'on a un développement en fonction des termes pairs de M uniquement.

b) Le profil d'énergie potentiel est bicarré. Pour être coercif, on doit avoir $b > 0$ (afin que $G^*(M \rightarrow +\infty) = +\infty$ et que les solutions soient bornées $M < +\infty$). Ensuite, suivant le signe de a , on a (cf. Fig. 30) :

- pour $a > 0$, une positions d'équilibre stable en $M_{\text{eq}} = 0$, correspondant la phase paramagnétique : $a(T > T_c) > 0$,
- pour $a < 0$, trois positions équilibre : $M_{\text{eq}} = 0$ instable et deux $M_{\text{eq}} = \pm M_1$ stables, correspondant à la phase ferromagnétique : $a(T < T_c) < 0$.

Ainsi on prendra pour la suite $b(T) = b_c > 0$ (proche du seuil), et $a(T) = A(T - T_c)$, avec $A > 0$.

[†] C'est une généralisation de l'enthalpie libre usuelle : elle s'écrit uniquement en fonction de N et des autres variables intensives du système (T, p, \vec{H}) , et on a par la relation d'Euler $G(T, p, \vec{H}) = \mu(T, p, \vec{H})N$. Bien qu'il y a un terme supplémentaire, on la notera malgré cela G par la suite, sans équivoque car $U - TS + PV$ ne nous intéresse pas.

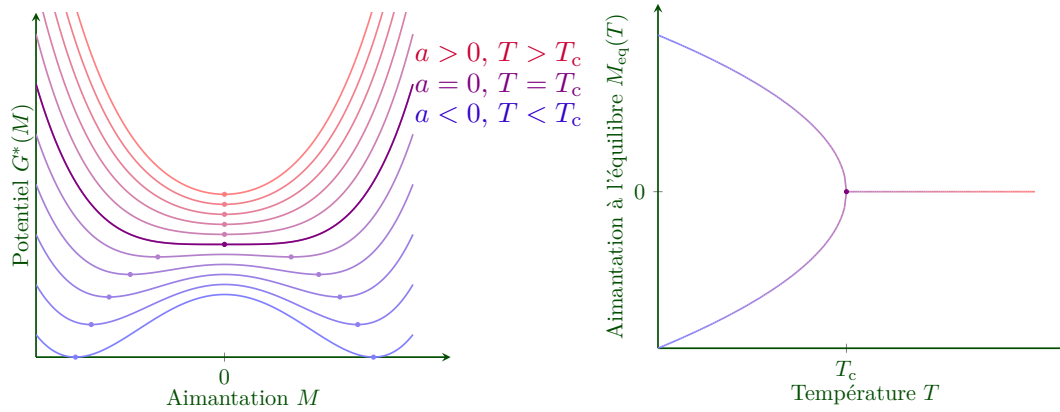


Figure 30 – Profil d'énergie potentielle G^* et aimantation M du modèle de Landau.

c) On dérive donc le potentiel par rapport à l'aimantation (cf. Q3). On obtient l'équation :

$$2a(T)M_{\text{eq}} + 4b(T)M_{\text{eq}}^3 = 0.$$

Les solutions sont $M_{\text{eq}} = 0$ (toujours) et $M_{\text{eq}} = \pm M_1 = \pm \sqrt{A/2b_c(T_c - T)}$ (sous réserve que $T < T_c$). Si M est effectivement solution, $-M$ l'est aussi.

Pour déterminer la stabilité de ces solutions, il faut regarder le signe de la dérivée seconde de G^* :

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial M^2}\right)_T = 2a(T) + 12b(T)M^2.$$

On a alors

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial M^2}\right)_{T; M=0} = 2a(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial M^2}\right)_{T; M=M_1} = -4a(T).$$

On retrouve bien les résultats de la questions précédente sur la stabilité locale et globale de $M_{\text{eq}} = 0$ et $\pm M_1$.

d) En remplaçant $M_{\text{eq}}(T, p, 0)$ dans $G^*(T, p, H = 0; M)$ on trouve :

$$\begin{aligned} \text{pour } T < T_c \quad G(T) &= G_0(T) - \frac{A^2}{4b_c}(T_c - T)^2, \\ \text{pour } T > T_c \quad G(T) &= G_0(T), \end{aligned}$$

et pour l'entropie $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, H}$:

$$\begin{aligned} \text{pour } T < T_c \quad S(T) &= S_0(T) - \frac{A^2}{2b_c}(T_c - T) \\ \text{pour } T > T_c \quad S(T) &= S_0(T) \end{aligned}$$

On voit ainsi avec ces expressions que $\Delta G = 0$, comme attendu pour une transition de phase et $\Delta S = 0 = \frac{\Delta \mathcal{H}}{T}$ (attention, ici \mathcal{H} est l'enthalpie, à ne pas confondre avec le champ magnétique H), comme attendu pour une transition du second ordre.

e) On peut calculer la capacité thermique à pression constante : $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ (On peut utiliser la définition via l'enthalpie, les résultats seront les mêmes). On a alors :

$$\begin{aligned} \text{pour } T < T_c \quad C_p(T) &= C_{p,0}(T) + T\frac{A^2}{2b_c} \\ \text{pour } T > T_c \quad C_p(T) &= C_{p,0}(T) \end{aligned}$$

Cette fois-ci, on voit que la capacité thermique est discontinue à la transition. Ceci est mesurable et fidèle à la réalité.

f) D'un point de vue de la modélisation, on aura besoin de garder les termes d'ordre supérieurs si $b(T)$ devient négatif ou nul. Dans ce cas on décrit un autre type de transition éventuellement compliqué.

5. Cas $\vec{H} \neq \vec{0}$.

a) Il faut désormais corriger l'expression de G^* pour prendre en compte l'asymétrie liée au champ $\vec{H} \neq \vec{0}$, et donc introduire des coefficients impairs au développement limité de G^* . Pour un champ \vec{H}_{ext} assez faible, on peut supposer tout d'abord une faible dépendance des coefficients pairs G_0 , a et b . Ainsi, par définition de G^* , il faut retrancher l'énergie d'interaction magnétique étant $\mu_0 V \vec{H}_{\text{ext}} \cdot \vec{M}$. L'aimantation étant dans la direction de H_{ext} , on pourra écrire directement la projection $\vec{H}_{\text{ext}} \cdot \vec{M} = HM$ (on écrira H tout court par la suite pour plus de concision) :

$$G^*(T, p, \vec{H}_{\text{ext}} = \vec{0}; \vec{M}) \simeq G_0(T) - \mu_0 V H M + a(T)M^2 + b(T)M^4.$$

b) Cela permet de définir implicitement la nouvelle aimantation d'équilibre $M_{\text{eq}}(T, p, H)$ par dérivation de G^* :

$$-\mu_0 V H + 2a(T)M + 4b(T)M^3 = 0,$$

équation pénible à résoudre et que nous laisserons donc ainsi.

La stabilité donne quant à elle :

$$2a(T) + 12b(T)M^2 = 0.$$

Ainsi la courbe de stabilité marginale (courbe **spinodale**) est telle que $M_{\text{sp}}(T, p, H) = \pm \sqrt{A/6b_c(T_c - T)}$ pour $T > T_c$ uniquement.

Remarque : On peut construire la binodale avec un palier dans le diagramme H – M . Dans ce cas, par raison de symétrie, on a fait forcément à $H_{\text{bi}} = 0$, $T < T_c$ (cf. Figure 32).

⚠ Attention ! À champ magnétique constant $H \neq 0$, le système ne subit donc une transition de phase qu'à $T = T_c$. Sinon le comportement du système est tout à fait continu. En revanche, à $T < T_c$ constant, le système subit une transition de phase d'ordre 1 dès qu'il franchit $H = 0$.

c) De ce qui précède on sait que la condition d'équilibre impose que $\Delta G = 0$ entre les deux solutions stables.

$$G(T) = G_0(T) - \mu_0 V H M_{\text{eq}} + A(T - T_c) M_{\text{eq}}^2 + b_c M_{\text{eq}}^4,$$

et pour l'entropie $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H}$:

$$S(T) = S_0(T) + A M_{\text{eq}}^2.$$

Quand $H = H_{\text{bi}} = 0$, il y a symétrie $M \mapsto -M$, donc $\Delta M^2 = 0$. Ainsi la transition de phase se fait sans chaleur latente, sauf à $H = 0$, $T = T_c$. C'est une transition purement magnétique et non thermique.

d) On peut calculer la susceptibilité magnétique $\chi_m = \left(\frac{\partial M_{\text{eq}}}{\partial H}\right)_{T,p}$. Pour cela il faut reprendre la définition de M_{eq} quand $H \neq 0$:

$$\mu_0 V H = 2a(T)M + 4b(T)M^3,$$

et on trouve χ_m en dérivant par rapport à M à T, p fixés :

$$\mu_0 V = \chi_m [2a(T) + 12b(T)M^2].$$

soit pour $T > T_c$, $M = 0$,

$$\chi_m = \frac{\mu_0 V}{2A} (T_c - T)^{-1}. \quad \square$$

6.

a) Puisque C_p est discontinue, on pose par convention $\alpha = 0$.

Pour β , on sait que $M_{\text{eq}} \sim \sqrt{\frac{A}{2b_c}(T_c - T)}$: $\beta = 1/2$.

Pour γ , la loi de Curie–Weiss donne $\gamma = 1^\dagger$.

Enfin, pour δ , on prend la limite $T \rightarrow T_c$ dans la définition de M_{eq} et on trouve :

$$\mu_0 V H = 4b_c M^3,$$

soit $M \sim H^{1/3}$: et on trouve donc $\delta = 3$.

[†] Normalement, les exposants critiques α , β et γ sont définis avec des valeurs *a priori* distinctes de part et d'autre de la température critique. Ici on peut voir qu'ils sont les mêmes et que ce n'était pas nécessaire de faire cette distinction.

Remarque délicate : la limite $H \rightarrow 0$ puis $T \rightarrow T_c$ n'est pas la même que $T \rightarrow T_c$ puis $H \rightarrow 0$! C'est une des caractérisations de la transition de phase[‡].

b) La valeur expérimentale est donc bien différente de la valeur 1/2 obtenue à la question précédente. On remarque qu'au voisinage de la température critique, le modèle de Landau n'est plus correct car les fluctuations n'y sont plus négligeables. Développer le potentiel thermodynamique en puissances de l'aimantation (ce qui suppose l'aimantation faible) n'est alors plus possible. De manière générale, toute théorie de champ moyen (dont le modèle de Landau n'est qu'un exemple particulier) aurait donné un exposant critique valant 1/2 pour le paramètre d'ordre. Ici les exposants critiques du modèle de Landau correspondent parfaitement à ceux d'une théorie de champ moyen.

Complément – Analogie transitions liquide-vapeur et ferro-para

Transition de phase	Ferro-para	Liquide-vapeur
Modèle	Landau	Van der Waals
Paramètre d'ordre extensif	Volume V	Aimantation M
Champs conjugué intensif	Pression P	Excitation magnétique H
Paramètre de contrôle externe	Température T	Température T
Potentiel pertinent	Enthalpie libre G	$G_{\text{mag}} = G - \mu_0 V H M$.
Stabilité	$\chi_T > 0$	$\chi_m > 0$
Transition du premier ordre	$p \neq p_c$	$H \neq 0$
Transition du second ordre	$p = p_c$	$H = 0$

[‡] Cela montre que $G(T, H)$ est non analytique en $T_c, H = 0$ puisque la limite de ses dérivés dépend de si on commence par $H \rightarrow 0$ où $T \rightarrow T_c$.

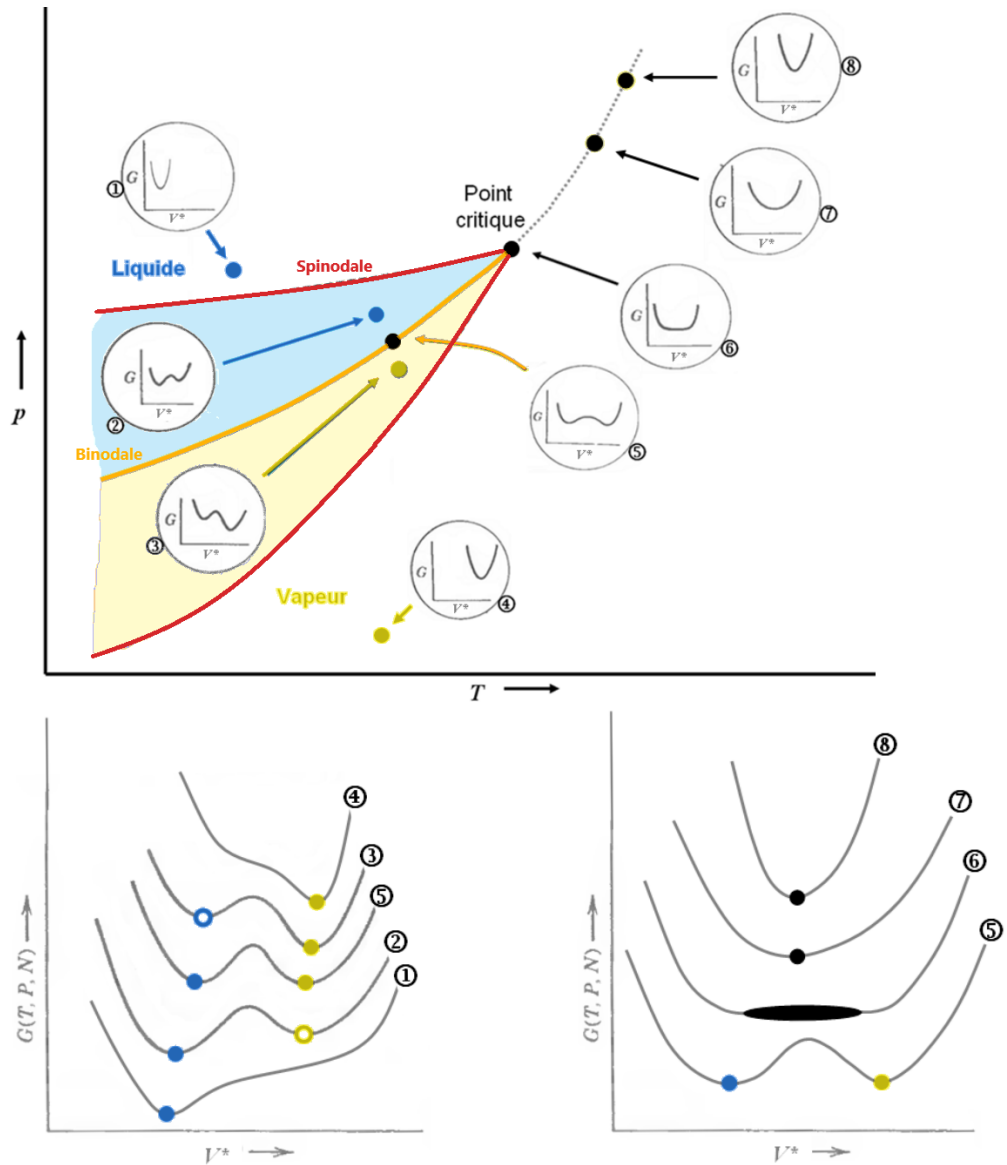


Figure 31 – Profils d'enthalpie libre (extérieure) en fonction du volume V pour différentes valeurs dans le diagramme (P, T) pour le modèle de Van der Waals.

Source : D'après O. Bonnefoy, *Cours de Thermodynamique*, EMSE.

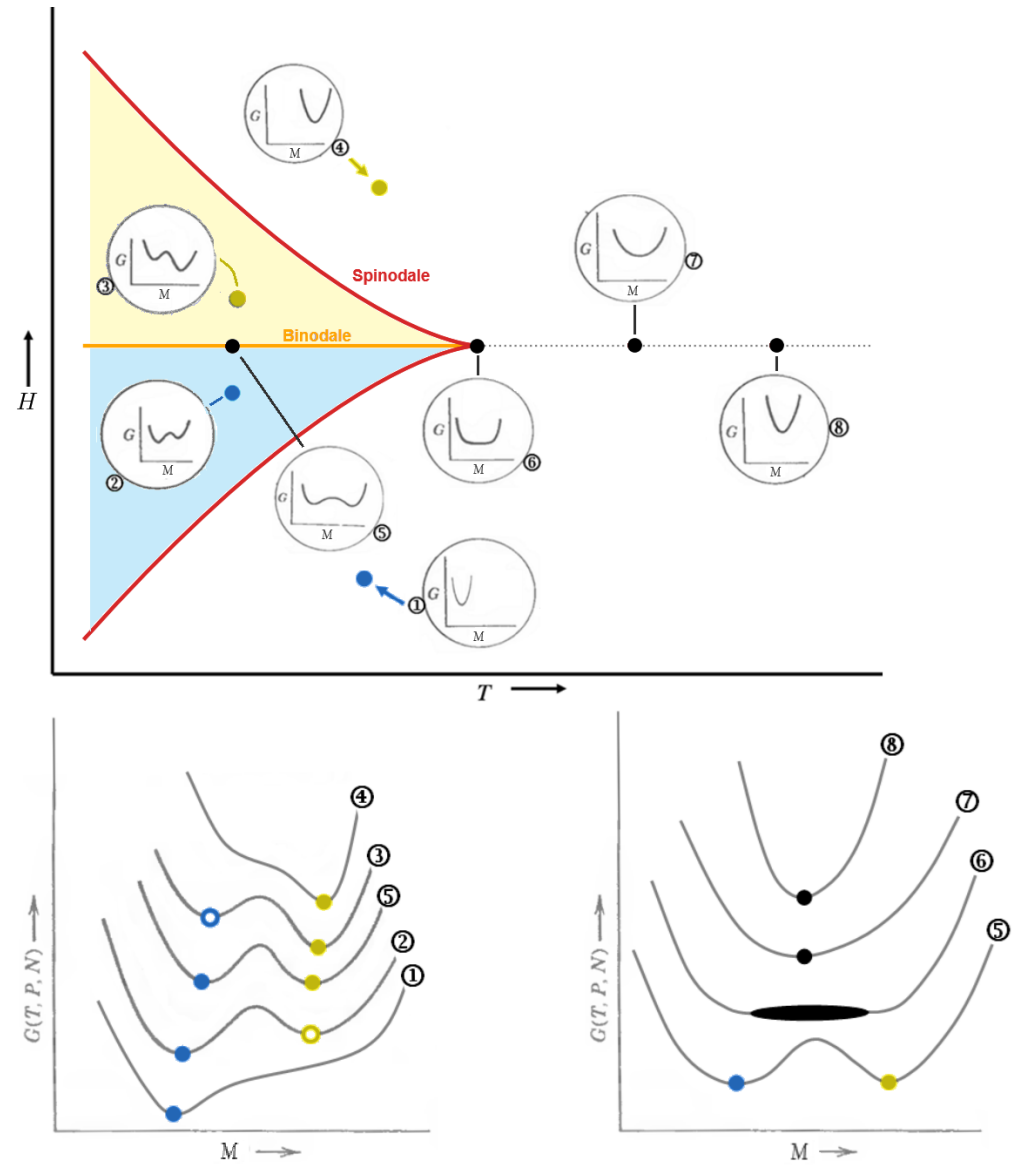


Figure 32 – Profils d'enthalpie libre (magnétique extérieure) en fonction de l'aimantation M pour différentes valeurs dans le diagramme (H, T) pour le modèle de Landau.

Source : D'après O. Bonnefoy, *Cours de Thermodynamique*, EMSE.

TD5

Phénomènes de transport

Bibliographie

- Fillette, Froustey, Roussille (FFR), *Physique pour l'agrégation*, deBoek, 2023, Ch. 20 "Phénomènes de transport"
- Sanz et al., *Physique tout-en-un PC-PC**, Dunod (peu importe l'édition), Ch. 2–4.
- Choimet, *Thermodynamique PC-PSI*, Le Nouveaux précis, Bréal, 2004, Ch.3 "Phénomènes de transport".

Exercice 25 – Quelques questions sur les phénomènes de transport

1. Qu'est-ce que l'hypothèse de l'**équilibre thermodynamique local**? Dans quel cadre sert-elle?
2. Quels sont les différents types de transferts thermiques?
3. Transport par diffusion
 - a) Rappeler la **loi de Fourier** pour la conduction thermique. D'où vient-elle? Quels sont les équivalents pour les autres phénomènes de diffusion?
 - b) Rappeler l'**équation de la chaleur**. Comment la démontrer?
 - c) Pourquoi la diffusion est-elle un phénomène irréversible?
 - d) Quel est le taux de création d'entropie par unité de volume et de temps en régime permanent (oral 2024)?
 - e) Dans le cas d'un transfert thermique stationnaire, introduire, par analogie avec l'électronique, la notion de **résistance thermique**.
4. Transport par convection
 - a) Quelle est l'origine physique de la **convection**?
 - b) Rappeler la **loi du refroidissement de Newton**. L'introduire à l'aide de la notion de résistance thermique.
 - c) Donner des ordres de grandeur du coefficient de conducto-convection. De quoi dépend-t-il?
5. Transport par rayonnement
 - a) Qu'est-ce qu'un **corps noir**? Comment le modéliser?
 - b) Rappeler la **loi de Wien** et la **loi de Stefan** pour le rayonnement du corps noir.
 - c) Par analogie avec les questions précédentes, peut-on introduire l'équivalent d'une résistance thermique pour les transferts par rayonnement?

Corrigé 25 – Quelques questions sur les phénomènes de transport

1. Étudier les phénomènes de transport, c'est étudier des systèmes hors-équilibre[†]. Pour étudier ces flux, on se place dans le cadre des milieux continus : l'idée est de trouver une **échelle mésoscopique** pour laquelle on peut bien définir les variables thermodynamiques intensives comme des champs scalaires qui varient continûment ($T(\vec{r}, t), p(\vec{r}, t), \mu(\vec{r}, t), \dots$) et qu'on puisse toujours compter les variables thermodynamiques extensives d'un volume mésoscopique grâce à leur densité volumique ($s(\vec{r}, t), u(\vec{r}, t), n(\vec{r}, t), \dots$).

Un système est dit à l'**équilibre thermodynamique local** si ses sous-parties mésoscopiques peuvent être considérées comme des systèmes thermodynamiques à l'équilibre en tout point et à tout instant.

Cela suppose des déséquilibres faibles : une transformation trop brutale ne pourra être étudiée dans ce cadre. Pour que l'ETL soit réalisé, il faut une condition en espace et une condition en temps :

- Les particules responsables de l'homogénéisation ont un libre parcours moyen ℓ^* (distance moyenne parcourue entre deux collisions) qui doit être faible devant les dimensions mésoscopiques pour s'assurer que les collisions (responsables de l'homogénéisation) aient bien lieu au sein du sous-système. En pratique, $\ell \sim 10^{-7}$ m est une bonne échelle de taille élémentaire.
- Le temps entre deux collisions τ_{eq} doit être faible devant le temps caractéristique τ_{ev} d'évolution du système d'étude. En pratique, $\tau \sim 10^{-9}$ s est une bonne échelle de temps élémentaire.

2. Les différents modes de transferts thermiques sont :

Les **transferts thermiques** se font par trois modes de transport :

- **Transport conductif** : transport diffusif de proche en proche par le biais de l'agitation thermique ;
- **Transport convectif** : transport par le biais d'un déplacement macroscopique de fluide ;
- **Transport radiatif** : transport immatériel par le biais du rayonnement électromagnétique.


[†] Au sens équilibre thermodynamique macroscopique du terme.

3. Transport par diffusion

a) Les lois de la conduction sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Conductivité	Loi de conduction	
Conductivité thermique λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)	Loi de Fourier (1822)	$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$
Coefficient de diffusion D ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Loi de Fick (1855)	$\vec{j}_{n_i} = -D \overrightarrow{\text{grad}} n_i$
Perméabilité k (m^2)	Loi de Darcy (1856)	$\mu \vec{v} = -k \overrightarrow{\text{grad}} p$
Conductivité électrique γ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	Loi d'Ohm locale (1879 [†])	$\vec{j}_{\text{el}} = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} \phi$
Viscosité dynamique η ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	Loi de Newton (1842 [‡])	$\vec{j}_{p_x} = -\eta \overrightarrow{\text{grad}} v_x$ [§]

Historiquement, Joseph Fourier est le premier en 1822 à formuler, de manière empirique la loi de la conduction de la chaleur. Adolfe Fick (1855) et Henry Darcy (1856) formulent des lois analogiques par la suite pour la diffusion moléculaire et la diffusion dans un milieu poreux, respectivement.

 La conductivité thermique varie entre des valeurs de l'ordre de quelques $10^{-2} \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les isolants thermiques usuels, plutôt quelques $10^2 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les métaux et jusqu'à environ $5\,000 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le graphite.

b) On considère un milieu homogène quelconque indéformable de volume V et délimité par une surface Σ . On considère un élément de volume $d\tau$ de ce milieu. Son énergie interne varie pendant l'intervalle de temps dt selon le premier principe de la thermodynamique, $dU = \delta W + \delta Q$. On suppose que le milieu est indéformable, de sorte que le travail des forces de pression est nul. Comme il n'y a a priori pas d'autres forces s'exerçant sur le système, le premier principe se réduit à $dU = \delta Q$.

La chaleur reçue par l'élément de volume $d\tau$, en l'absence de source de chaleur interne est alors exprimée en fonction du vecteur densité de courant de chaleur \vec{j}_{th}

[†] Le travail de Georges Ohm, dès 1827, est précurseur, mais la version locale de la loi d'Ohm n'est formulée que bien plus tard par James Clarke Maxwell en 1879.

[‡] Le travail de Isaac Newton, dès 1687 dans le *Principia Mathematica* est également précurseur, mais sa formulation actuelle est due à George Stokes en 1842.

[§] Ici \vec{j}_{p_x} désigne la densité flux de quantité de mouvement p_x , i.e. une force surfacique :

$$j_{p_x,i} = \frac{dF_x}{dS_i}. \quad \text{C'est équivalent à dire} \quad \left. \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} \right|_{\text{visc}} = -\text{div} \vec{j}_{p_x} = \eta \Delta v_x.$$

\vec{v} étant une quantité vectorielle conservée, les trois grandeurs p_x , p_y et p_z donnent trois équations de conservation. Voir le TD d'hydro.

par :

$$\frac{\delta Q}{dt} = - \iint \vec{j}_{\text{th}} \cdot d\vec{\Sigma}$$

l'intégration portant sur la surface délimitant le volume considéré, et le vecteur $d\vec{\Sigma}$ étant porté par la normale externe. On en déduit, en introduisant l'énergie interne volumique u , puis la capacité calorifique massique c et la masse volumique ρ du milieu

$$\frac{dU}{dt} = \frac{du}{dt} d\tau = c\rho \frac{dT}{dt} d\tau = \frac{\delta Q}{dt} = - \iint \vec{j}_{\text{th}} \cdot d\vec{\Sigma} = -\text{div} \vec{j}_{\text{th}} d\tau$$

où l'on a utilisé le théorème de Green-Ostrogradsky et le fait que $d\tau$ est un volume élémentaire. La loi de Fourier permet de relier \vec{j}_{th} au gradient de la température $T(\vec{r}, t)$ et on a donc :

$$\text{div} \vec{j}_{\text{th}} = \text{div} -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T = -\lambda \Delta T$$

où $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ est l'opérateur Laplacien.


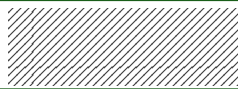
On en déduit :

Équation de la chaleur (Fourier, 1822) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T,$$

où $\kappa = \frac{\lambda}{\rho c}$ est la diffusivité thermique en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Remarque : il faut aussi savoir faire cette démonstration dans le cas beaucoup plus simple à une dimension, ou en coordonnées cylindriques (cf. Ex. 26) et sphériques.

		Diffusivité thermique $\kappa \text{ (m}\cdot\text{s}^{-2}\text{)}$	Coefficient de diffusion $D \text{ (m}\cdot\text{s}^{-2}\text{)}$	Viscosité cinématique $\nu \text{ (m}\cdot\text{s}^{-2}\text{)}$
Gaz	Air	2×10^{-5}	$10^{-6} - 10^{-4}$	2×10^{-5}
Liquides	Eau	1×10^{-7}	$10^{-12} - 10^{-8}$	1×10^{-6}
	Glycérol	9×10^{-8}		1×10^{-3}
Solides	Cuivre	1×10^{-4}		
	Béton	5×10^{-7}	$10^{-30} - 10^{-16}$	
	Acier	10^{-5}		

Les ordres de grandeur proches pour les gaz suggèrent que c'est le même mécanisme microscopique à l'origine de la diffusion thermique, moléculaire et de la viscosité (c'est la diffusion libre par les molécules de gaz).

c) La diffusion est un phénomène qui tend à homogénéiser les différentes grandeurs intensives au sein d'un système, en ce sens elle est essentiellement irréversible.

Un autre argument est que l'équation de la chaleur n'est pas invariante par renversement du temps et de l'espace ($t \rightarrow -t$ et $\vec{r} \rightarrow \vec{r}$) ce qui traduit également l'irréversibilité du phénomène.

d) Dans le cas de la diffusion thermique, on peut calculer un taux de création d'entropie volumique pour une transformation isobare. On considère un volume V entouré d'une surface fermée Σ pendant dt :

$$dS = \iiint \rho d\tau \frac{\partial s}{\partial t} dt = \delta_e S + \delta_c S$$

$$\delta_e S = - \oiint \frac{\vec{j}_{th} \cdot d\vec{\Sigma}}{T} dt = - \iiint \text{div} \frac{\vec{j}_{th}}{T} d\tau dt$$

$$\delta_c S = \iiint A d\tau dt$$

On a ici posé A le taux de création d'entropie volumique. On peut alors écrire :

$$A = \rho \frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} \frac{\vec{j}_{th}}{T}$$

Or on a, à pression constante, $ds = dh/T = c_p dT/T$, ce qui permet d'écrire :

$$A = \frac{1}{T} \left(\underbrace{\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_{th}}_{=0} \right) + \vec{j}_{th} \cdot \text{grad} \frac{1}{T}$$

$$A = -\lambda \text{grad} T \cdot \left(-\frac{1}{T^2} \right) \text{grad} T$$

$$A = \lambda \left(\frac{\text{grad} T}{T} \right)^2$$

On a ainsi obtenu l'expression d'un taux de création d'entropie volumique, toujours positif, qui s'annule lorsque la conductivité tend vers ou quand la température est homogène dans le système (dans les deux cas, il n'y a plus de diffusion).

e) Dans le régime stationnaire (mais pas à l'équilibre!), l'équation de diffusion devient simplement

$$\Delta T = 0, \quad \vec{j}_{th} = \text{cte.}$$

En considérant un système de deux surfaces S isothermes de températures T_1 et T_2 distantes d'une épaisseur e , avec un flux d'énergie thermique noté Φ de la surface 1 vers la surface 2, l'équation de Laplace, en se limitant à des variations unidimensionnelles, donne

$$T''(x) = 0,$$

soit

$$T(x) = T_1 + \frac{x}{e}(T_2 - T_1) \quad \text{et} \quad \vec{j}_{th} = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{e} \quad \text{et donc} \quad \Phi = \frac{\lambda S}{e}(T_1 - T_2).$$

Par analogie avec la loi d'Ohm en l'électrocinétique $U = R_{el}I$, le rôle de la tension est joué par la différence de température et celui de l'intensité par le flux d'énergie thermique Φ . On peut donc écrire

$$T_1 - T_2 = R_{th}\Phi \quad \text{avec} \quad R_{th} = \frac{e}{\lambda S}.$$

Cette expression sert à simplifier de nombreux problèmes de conduction à l'état stationnaire, comme celui du mur d'une maison ou du double-vitrage.

Analogies de conduction dans l'ARQS :			
	Thermique	Électrique	Hydraulique
Grandeur transportée	Energie interne U	Charge électrique q	Volume de fluide V
Densité de courant	Transfert thermique $\vec{j}_{th} \text{ (W/m}^2\text{)}$	courant électrique $\vec{j}_{el} \text{ (A/m}^2\text{)}$	Vitesse du fluide $\vec{v} \text{ (m/s)}$
Loi de la conduction	Fourier $\vec{j}_{th} = -\lambda \text{grad} T$	Ohm $\vec{j}_e = -\gamma \text{grad} U$	Poiseuille $\vec{v}_{\max} = \frac{R^2}{2\eta} \text{grad} P$
Forme intégrale	$\Phi = \frac{T_1 - T_2}{R_{th}}$	$I = \frac{U_1 - U_2}{R_{el}}$	$Q = \frac{P_1 - P_2}{R_{hy}}$
Résistance	$R_{th} = \frac{e}{\lambda S}$	$R_{el} = \frac{e}{\gamma S}$	$R_{hy} = \frac{8\eta e}{\pi R^4}$

Notez la dépendance en $1/S^2$ dans la loi de Poiseuille.

4. Transport par convection

a) La convection est un transport assisté par un mouvement macroscopique de fluide.

On distingue deux régimes de **transport convectif** :

- **convection forcée** : le moteur de l'écoulement est une cause externe (ventilateur...);
- **convection libre** : le moteur de l'écoulement est une instabilité convective liée à l'effet de la température sur les propriétés du fluide (poussée d'Archimède par exemple).

b)

Loi du refroidissement de Newton : pour une structure maintenue à une température uniforme T_s ayant un fluide en écoulement autour de sa surface S à une température $T_{f,\infty}$ (loin de la structure), l'expression du flux de chaleur convecto-conductif pariétal Φ est

$$\Phi = hS(T_s - T_{f,\infty}),$$

avec h le **coefficient de transfert thermique convecto-conductif pariétal** (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$).

On peut modéliser la situation comme équivalente à la résistance thermique liée à la **couche limite thermique** : l'épaisseur de fluide typique δ_{th} pour laquelle la température varie :

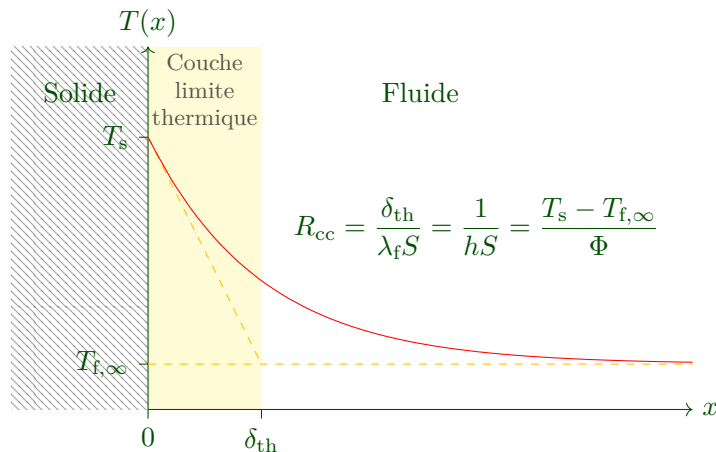


Figure 33 – Modélisation simple de la loi du refroidissement de Newton.

c) h dépend de la géométrie, du fluide, du matériau, du type de convection (naturelle/forcée) :

ODG	h ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
Air en convection naturelle	5 – 25
Air en convection forcée	100 – 900
Eau en convection naturelle	10 – 500
Eau en convection forcée	100 – 15000

De manière générale, la convection forcée conduit à des transferts thermiques plus importants que la conduction.

5. Transport par rayonnement

a)

Le **corps noir** est un modèle idéalisé d'un système absorbant tout le rayonnement électromagnétique qu'il reçoit, quelles que soient sa fréquence et sa direction. À l'équilibre thermodynamique (à la température T) il réémet la même quantité d'énergie qu'il reçoit. Sa densité spectrale de flux lumineux M_λ (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$) est donnée par la **loi de Planck** :

$$M_\lambda(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}.$$

Pour le modéliser, on peut considérer une enceinte rigide percée d'une toute petite ouverture. Ainsi, tout rayon pénétrant l'ouverture sera réfléchi sur les parois jusqu'à être absorbé par l'une d'entre elles, à condition que l'ouverture soit suffisamment petite devant la taille de l'enceinte. Attention, c'est l'ouverture de l'enceinte qui se comporte comme un corps noir. Pour qu'il y ait équilibre thermique, il faut maintenir l'enceinte à une température fixée, c'est pourquoi l'on parle généralement de four.

b)

Loi du déplacement de Wien : la longueur d'onde λ_{max} pour laquelle la densité en énergie u_λ du spectre du corps noir est maximale vérifie

$$\lambda_{\text{max}} T \approx \frac{hc}{5k_B} \approx 2898 \mu\text{m}\cdot\text{K}.$$

Loi de Stefan : la puissance totale émise par un corps noir de surface S est

$$\Phi = S\sigma T^4,$$

avec la constante de Stefan $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$.

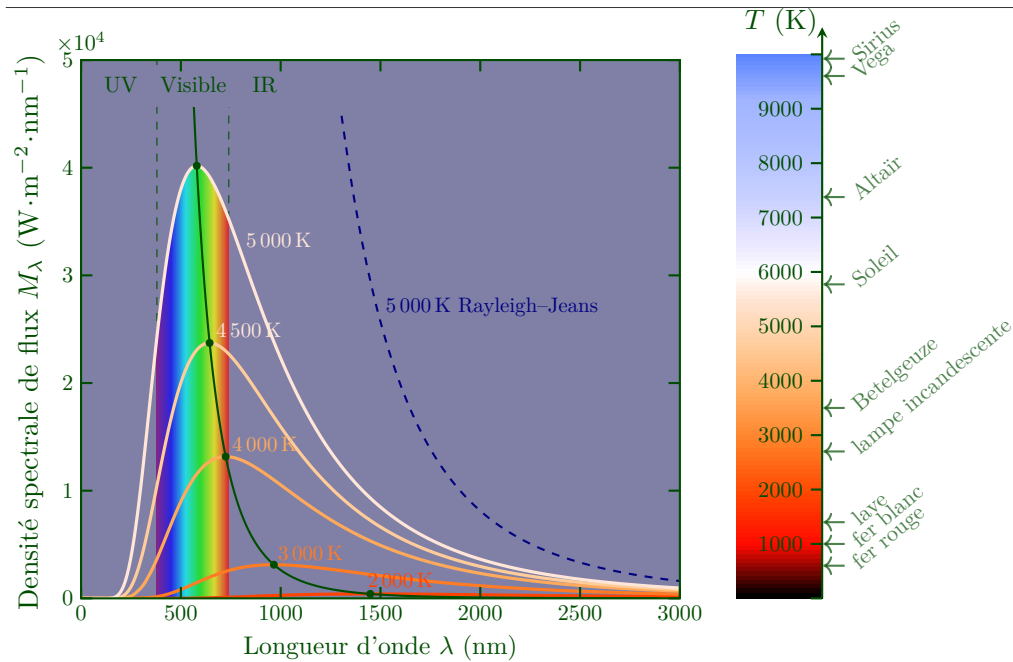


Figure 34 – (gauche) Spectre du corps noir pour différentes températures. (droite) Diagramme de chromaticité du corps noir.

c) On peut enfin introduire l'équivalent d'une résistance pour le rayonnement. Si on considère deux surfaces de températures T_1 et T_2 se faisant face dans le vide, et se comportant comme des corps noirs, le flux thermique entre les deux s'écrira :

$$\Phi = \Phi_1 - \Phi_2 = \sigma S(T_1^4 - T_2^4) = \frac{T_1 - T_2}{R_{\text{ray}}}$$

avec

$$R_{\text{ray}} = \frac{1}{\sigma S(T_1 + T_2)(T_1^2 + T_2^2)} \simeq \frac{1}{8\sigma S T_{\text{moy}}^3} + o(T_1 - T_2)^2.$$

Notons que cette résistance de rayonnement ne dépend pas de la distance entre les deux surfaces.

Exercice 26 – Fil électrique

Considérons un fil cylindrique (infini) constitué d'une âme en cuivre de rayon R , conducteur thermique et électrique, et d'une gaine d'épaisseur a constituée d'un isolant électrique et léger conducteur thermique.

Le fil est parcouru d'un courant I dans la direction z . On appelle λ sa conductivité thermique, et ρ sa résistivité électrique.

On suppose que le fil est refroidi à l'air libre par ventilation.

1. Effectuer un bilan thermique sur un élément de volume de l'âme prenant en considération la résistivité électrique et la conductivité thermique du métal. En déduire une équation de la chaleur que l'on commentera.

2. Par analogie, établir l'équation de la chaleur dans la gaine.

3. Établir les conditions aux limites entre chaque domaine.

4. À l'aide de ces données, établir la température à l'intérieur de l'âme et à la limite entre l'âme et la gaine. Quel courant peut mettre au maximum dans un tel câble ?

Données :

	Cuivre	Polyéthylène
Capacité thermique volumique ($\times 10^6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$)	3,4	1,8
Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	380	0,4
Résistivité électrique ($\Omega\cdot\text{m}$)	$1,7 \times 10^{-8}$	$6,1 \times 10^5$
Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	1085	110

Coefficient de convection thermique de l'air : $h = 10 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

Corrigé 26 – Fil électrique

1. Au vu de la géométrie du problème et de la symétrie axiale, prenons comme système élémentaire la coque cylindrique de petit rayon $r < R$, d'épaisseur dr et de hauteur dz . Son volume est $d\tau = 2\pi r dr dz$. Le bilan thermique donne donc

$$dU = \delta Q(r) - \delta Q(r + dr) - P_{\text{Joule, vol}} d\tau = c_v \frac{\partial T}{\partial t} dt d\tau,$$

avec $\delta Q_r = j_{\text{th}} dt \times 2\pi r dz = -2\pi\lambda \frac{\partial T}{\partial r} r dz dt$ et $P_{\text{Joule, vol}} = \rho j^2 = \frac{I^2}{\pi^2 R^4}$.

Ainsi on obtient

$$c_{\text{Cu,v}} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{\text{Cu}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{j_j}{\pi R^2},$$

où $j_j = \rho_{\text{Cu}} \frac{I^2}{\pi R^2}$ est la puissance Joule totale par unité de longueur et de surface émise par l'âme.

Commentaire : on retrouve bien une équation de diffusion avec un terme source lié à l'effet Joule.

2. Dans la gaine, il n'y a pas de terme de puissance Joule, on a donc l'équation de diffusion classique

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa_{\text{PE}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right).$$

3. (i) Sur le bord extérieur, la loi de Newton impose $j_{\text{th}}(R + a) = h(T(R + a) - T_\infty)$.

Entre l'âme et la gaine nous avons pour condition mixte :

$$(ii) \quad T(R^+) = T(R^-), \quad (iii) \quad j_{\text{th}}(R^+) = j_{\text{th}}(R^-) = j_j.$$

4. On peut répondre à cette question de deux manières, soit en utilisant les résistances thermiques, soit en résolvant les équations. Ici on utilise la seconde.

On cherche trois inconnues : $T(R + a)$, $T(R)$ et $T(0)$ à raccorder à nos trois conditions précédentes (i–iii).

En statique on a :

- dans la gaine $R < r < R + a$,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0$$

soit par intégration entre $R + a$ et r avec la condition (i)

$$r \frac{\partial T}{\partial r} = (R + a) \frac{a}{\lambda_{\text{PE}}} (T(R + a) - T_\infty)$$

puis on obtient avec la condition (iii)

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{j_j}{\lambda_{\text{PE}}} = \frac{R + a}{R} \frac{a}{\lambda_{\text{PE}}} (T(R + a) - T_\infty),$$

dont on déduit

$$T(R + a) = T_\infty + \frac{R}{R + a} \frac{j_j}{a}.$$

Maintenant on intègre encore

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{R}{r} \frac{j_j}{\lambda_{\text{PE}}},$$

entre R et r et on obtient

$$T(r) = T(R) - R \frac{j_j}{\lambda_{\text{PE}}},$$

soit donc

$$T(R) - T_\infty = T(R) - T(R + a) + T(R + a) - T_\infty = j_j \left[\frac{R}{\lambda_{\text{PE}}} \ln \left(1 + \frac{a}{R} \right) + \frac{1}{a} \frac{R}{R + a} \right].$$

- dans l'âme $r < R$,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -\frac{j_j}{\pi R^2 \lambda_{\text{Cu}}},$$

par intégration successives on a

$$T(r) = T(R) + \frac{j_j}{4\pi\lambda_{\text{Cu}}} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right),$$

et ainsi en utilisant (ii)

$$T(0) = T_\infty + R j_j \left[\frac{1}{\lambda_{\text{PE}}} \ln \left(1 + \frac{a}{R} \right) + \frac{1}{h(R + a)} + \frac{1}{4\pi\lambda_{\text{Cu}}} \right] = \alpha \frac{I^2}{R^3},$$

avec α un coefficient donné qui dépend de la géométrie et des matériaux.

Ainsi le courant maximum sera pour $T(R) = T_{\text{fus, PE}}$, soit

$$I_{\text{max}} = \alpha^{-1/2} \sqrt{T_{\text{fus, PE}} - T_\infty} R^{3/2}.$$

Exercice 27 – Isolation d'une canalisation d'eau

On considère une canalisation cylindrique de rayons intérieur et extérieur R_1 et R_2 , contenant de l'eau chaude à la température T_c uniforme. Cette canalisation métallique, de conductivité thermique λ , est entourée d'une gaine isolante de conductivité thermique λ' et de rayon extérieur R_3 . La gaine est en contact avec de l'air à la température uniforme T_0 .

On étudie les transferts thermiques en régime permanent. On constate alors qu'il existe une discontinuité de température aux interfaces eau-métal ($R = R_1$) et gaine-air ($R = R_3$) décrites par un même coefficient de conducto-convection h .

1. Expliquer l'origine des discontinuités et donner la relation physique permettant de les décrire. Déterminer l'unité de h et donner son ordre de grandeur typique. La température est-elle également discontinue en $R = R_2$?

2. Lors de l'isolation d'un mur plus l'épaisseur d'isolant est grande, meilleure est l'isolation. Justifier qualitativement que, dans la géométrie concernée, cette affirmation n'est pas nécessairement vraie. Est-il favorable de mettre beaucoup d'isolant ?

3. Discuter quantitativement de l'efficacité du système d'isolation. Comment la résistance thermique totale du système varie-t-elle avec R_3 ? Commenter et faire les applications numériques intéressantes pour $h = 100 \text{ USI}$, $R_1 = 8 \text{ cm}$ et $R_2 = 10 \text{ cm}$. On prendra des valeurs de conductivité thermique typiques.

Indication : *Rappeler la définition de la résistance thermique, son expression en géométrie cartésienne, et démontrer qu'en géométrie cylindrique on trouve $R_{th} = \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi\lambda h}$*

Corrigé 27 – Isolation d'une canalisation d'eau

1. La discontinuité de température est APPARENTE et due à l'existence d'une couche limite de fluide au contact de la paroi. Elle est décrite par la loi de Newton $\vec{j} = h(T_f - T_s)\hat{n}$ où T_f et T_s sont les températures respectivement du fluide et du solide et extérieure et \hat{n} est le vecteur unité de surface orienté comme toujours vers l'extérieur (du solide vers le fluide dans le cas présent). Le coefficient de conducto-convection, h , est exprimé en $\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ et vaut typiquement 1×10^2 . La température est continue en $R = R_2$ puisque l'interface, immatérielle, ne peut stocker d'énergie.

2. En géométrie cylindrique, lorsqu'on augmente l'épaisseur d'isolant on diminue le flux de conduction mais on favorise dans le même temps la conducto-convection. Cette compétition est caractérisés par λ' (qui quantifie la conduction dans l'isolant) et h (qui quantifie la conducto-convection en surface) de sorte que par analyse dimensionnelle on peut extraire une dimension importante du problème

$$e = \frac{\lambda'}{h}.$$

On peut tout de même intuitive que, la conduction ayant lieu en volume et la conducto-convection en surface, il sera avantageux de mettre beaucoup d'isolant. En revanche, lorsque l'épaisseur d'isolant est trop faible, l'effet de surface peut dominer.

3. Il s'agit, à températures de l'eau et de l'air fixées, de minimiser les pertes, c'est-à-dire le flux thermique parcourant la gaine. Celui-ci étant relié à la différence de température par la résistance thermique

$$\Delta T = R_{th}\Phi_{th}$$

nous allons chercher à **maximiser la résistance thermique**. Il faut alors exprimer les résistances de chaque morceau puis les sommer (association en série puisque tous les matériaux sont traversés par le même flux) et enfin maximiser la résistance totale en fonction de R_3 .

Avant toute chose, commençons par redémontrer l'expression de la résistance thermique d'un cylindre de hauteur H et compris entre les rayon R_1 et R_2 . Commençons par exprimer le flux thermique (en régime stationnaire et en l'absence de

source interne d'énergie celui-ci est conservé : il ne doit pas dépendre de r :

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{th}} &= \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{z=0}^H \vec{j}_{\text{th}} \cdot d\vec{\Sigma} = \iint (-\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T) r d\theta dz \hat{u}_r \\ &= - \iint \lambda \frac{\partial T}{\partial r} r d\theta dz \\ \Phi_{\text{th}} &= -2\pi \lambda r H \frac{\partial T}{\partial r}.\end{aligned}$$

Comme $\partial T / \partial r < 0$ le flux est bien orienté selon \hat{u}_r et représente bien des fuites thermiques (réciproquement on peut imaginer une canalisation d'eau froide à protéger de l'air chaud)

On peut alors exprimer la différence de température entre l'extérieur et l'intérieur :

$$\begin{aligned}T_a - T_e = \Delta T &= \int_{R_1}^{R_2} \overrightarrow{\text{grad}} T \cdot d\vec{\ell} = \int_{R_1}^{R_2} \frac{\partial T}{\partial r} < 0 \\ &= \int_{R_1}^{R_2} -\frac{\Phi_{\text{th}}}{2\pi \lambda r H} \\ &= -\frac{\Phi_{\text{th}}}{2\pi \lambda H} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)\end{aligned}$$

On conclut en remarquant que la résistance thermique est définie à partir de la différence de température $T_c - T_f > 0$ d'où

$$R_{\text{th}} = \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi \lambda H}$$

La loi de Newton de la conducto-convection $\Phi = (T_2 - T_1)hS$ permet immédiatement de définir une résistance thermique de conducto-convection R_{cc} :

$$R_{\text{cc}} = \frac{1}{2\pi r H h}$$

Enfin la résistance totale est obtenue par somme de la résistance de conducto-convection eau/métal, de la résistance de conduction dans le métal, puis de celle dans l'isolant, et enfin celle de conducto-convection à l'interface isolant/air d'où

$$2\pi \times H \times h \times R_{\text{th, avec isolant}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{\lambda/h} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) + \frac{1}{\lambda'/h} \ln\left(\frac{R_3}{R_2}\right) + \frac{1}{R_3}.$$

Cette résistance est à comparer à la résistance de la canalisation sans isolant :

$$2\pi \times H \times h \times R_{\text{th, sans isolant}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{\lambda/h} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) + \frac{1}{R_2}.$$

Reste à comprendre comment la différence $R_{\text{th, avec isolant}} - R_{\text{th, sans isolant}}$ varie avec R_3 . On calcule déjà, en notant $e = \lambda'/h$ et $R_3 = R_2(1+x)$ (c'est-à-dire que x est l'épaisseur d'isolant en unité de R_2) :

$$\Delta R = R_{\text{th, avec isolant}} - R_{\text{th, sans isolant}} = \frac{1}{e} \ln(1+x) + \frac{1}{R_2} \left(\frac{1}{1+x} - 1 \right),$$

de sorte que la résolution du problème dépend en fait du rapport de e à R_2 . ΔR atteint un extrema en

$$\frac{\partial \Delta R}{\partial x} = \frac{1}{e} \frac{1}{1+x} + \frac{1}{R_2} \left(\frac{-1}{(1+x)^2} \right) = 0 \Leftrightarrow x_0 = \frac{e}{R_2} - 1.$$

Il y a alors deux options :

- Soit x_0 est négatif, l'extremum n'existe pas (x est l'épaisseur et nécessairement positif). On montre alors que $\partial \Delta R / \partial x > 0$ et $\Delta R(x=0) = 0$. ΔR est donc positive dès que x est non nul, il est avantageux de mettre de l'isolant.
- Soit x_0 est positif auquel cas l'extremum existe. Le calcul de la dérivée seconde évaluée en x_0 montre que cet extremum est un minimum. ΔR part toujours de 0, descend jusqu'à une valeur négative minimale atteinte en x_0 puis remonte et devient positive seulement pour $x \geq x_1 > x_0$. Il n'est ainsi pas avantageux de placer de l'isolant sur une couche moins épaisse que x_1 .

En conclusion l'isolation d'une canalisation est loin d'être un problème trivial. L'intérêt de mettre ou non de l'isolant dépend à la fois du rayon extérieur de la canalisation, et des propriétés thermiques du matériaux utilisé via le rapport $e = \lambda'/h$.

Exercice 28 – Ondes thermiques (Effet de cave)

On cherche à déterminer la distribution de température dans le sol ($z \geq 0$) en fonction de la température de surface ($z = 0$). On suppose que cette dernière oscille de façon sinusoïdale autour d'une valeur moyenne T_0 , avec une pulsation ω .

1. Donner l'équation de la chaleur dans le sol supposé indéformable. Par un raisonnement dimensionnel, donner l'échelle caractéristique du problème.

2. Résoudre cette équation en utilisant une représentation complexe.

3. Interpréter le résultat obtenu en termes d'atténuation, de longueur d'onde et de vitesse de phase. Ce phénomène vous évoque-t-il d'autres situations physiques ?

4. Calculer la profondeur de pénétration de l'onde de chaleur dans le cas des fluctuations journalières et dans celui des fluctuations annuelles. On utilisera les valeurs suivantes :

$$\lambda = 0,4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad C = 800 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad \text{et} \quad \rho = 3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Corrigé 28 – Ondes thermiques (effet de cave)

1. L'équation de diffusion de la chaleur dans le sol selon z est :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

L'équation aux dimensions issue de l'équation de la chaleur s'écrit

$$[T][t]^{-1} = [D][T][L]^{-2} \Rightarrow [L] = [D]^{1/2}[t]^{1/2}$$

Par conséquent, si on se donne une échelle de temps t_0 , il apparaît naturellement une échelle de longueur z_0 définie par $z_0 = \sqrt{Dt_0}$. Dans ce problème, l'échelle sera donc

$$z_0 \propto \sqrt{D/\omega}$$

2. Le problème posé est celui de la propagation à l'intérieur du sol d'une onde thermique imposée par l'extérieur, en $z = 0$, par exemple par l'effet des fluctuations journalières d'éclaircissement. La forme la plus naturelle pour ces fluctuations est une sinusoïde de pulsation ω , autour de la valeur moyenne T_0 . Naturellement, on recherche alors la distribution de température sous la forme complexe suivante :

$$T^*(z, t) = T_0 + F(z) \exp(i\omega t)$$

où $F(z)$ est une fonction éventuellement complexe de la profondeur z .

L'équation de la chaleur s'écrit alors $i\omega F(z) \exp(i\omega t) = DF''(z) \exp(i\omega t)$ et la fonction F doit vérifier :

$$F'' - \frac{i\omega}{D}F = 0 \Rightarrow F(z) = A \exp\left((1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right) + B \exp\left(-(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right),$$

où A et B sont des constantes.

La température devant rester finie pour $z \rightarrow +\infty$, on en déduit que $A = 0$, et par conséquent, en notant ΔT l'amplitude des fluctuations à la surface :

$$T^*(z, t) = T_0 + \Delta T \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}}z\right) \exp(i\omega t).$$

En repassant en notation réelle, on obtient la forme de la distribution de température

$$T(z, t) = T_0 + \Delta T \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \cos\left(\omega t - \frac{z}{z_0}\right) \quad \text{avec} \quad z_0 = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}.$$

3. On voit que l'onde thermique se propage vers l'intérieur du sol ($z > 0$) avec une amplitude décroissant exponentiellement. L'échelle caractéristique de l'atténuation est z_0 , soit, au facteur numérique près, l'échelle trouvée à la première question puisque l'échelle de temps naturelle est précisément l'inverse de la pulsation. Le nombre d'onde de la propagation est égal à $k = 1/z_0$ et la longueur d'onde est donc $\lambda = 2\pi z_0$. La propagation se fait à la vitesse de phase $v_\varphi = \omega/k = \omega z_0 = \sqrt{2D\omega}$.

On peut comparer ce phénomène à l'effet de peau en électromagnétisme. Il y a là aussi une pénétration limitée de l'onde de courant à l'intérieur du matériau. Cependant, dans le cas de l'effet de peau, la profondeur de pénétration diminue lorsque la conductivité électrique augmente, alors qu'elle augmente avec la conductivité thermique.

4. La profondeur de pénétration est donnée, en fonction de la période du forçage et des coefficients donnés relatifs au sol, par la relation suivante :

$$z_0 = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} = \sqrt{\frac{DT}{\pi}} = \sqrt{\frac{\lambda T}{\pi \rho C}}$$

Pour les fluctuations journalières, $T = 86\,400$ s, d'où $z_0 \approx 6,8$ cm, et pour les fluctuations annuelles ($T \approx 3,15 \times 10^7$ s) on a $z_0 \approx 1,3$ m. Ces chiffres justifient d'une part qu'on conserve des produits à la cave pour leur éviter les variations rapides de température qui pourraient les dégrader, et d'autre part qu'on enterre les canalisations pour éviter qu'elles éclatent en hiver.

Remarque : Si on considère une condition aux limites en flux plutôt qu'une condition aux limites en température, la solution aura la même forme à ceci près que le retard en phase dans le cosinus sera augmenté de $\pi/4$ (bon exercice). Ce cas est plus compliqué (plus lourd pour une leçon) mais on peut se dire qu'à la surface de la Terre, c'est bien le flux solaire qui varie périodiquement et la température qui suit ces variations, d'où ce retard supplémentaire.

Exercice 29 – Température de contact (cf compo 2002)

1. On considère un barreau semi-infini occupant le demi-espace $x \geq 0$, à la température initiale T_i . Il est calorifugé sur sa surface latérale. À l'instant $t = 0$, on place son extrémité $x = 0$ en contact avec un thermostat à température constante T_0 , et on l'y laisse pour tout $t \geq 0$. Le barreau a une conductivité thermique λ , une chaleur spécifique massique C et une masse volumique ρ . On note D le rapport $\lambda/\rho C$.

a) Trouver l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la température dans le barreau.

b) En utilisant un argument dimensionnel, montrer que la solution est fonction d'une variable réduite que l'on exprimera. Calculer alors la distribution de température dans le barreau.

c) En déduire la densité de courant de chaleur. De quelle équation aux dérivées partielles est-elle solution ?

2. On considère maintenant deux barreaux semi-infinis caractérisés par les coefficients λ_i , C_i , ρ_i et D_i et les températures initiales T_i , avec $i \in \{1, 2\}$. A l'instant $t = 0$, on met les deux barreaux en contact par leur extrémité située en $x = 0$.

a) En supposant qu'à tout instant le courant de chaleur est maximal à l'interface, comment évolue la température de contact ? Tracer l'allure des distributions de température et de densité de courant de chaleur à différents instants.

b) En utilisant les résultats du §1, déterminer la distribution de température dans les deux barreaux.

c) Calculer la densité de courant de chaleur en $x = 0$ dans les deux matériaux et en déduire $T(x=0)$.

d) **Application numérique** : calculer la température de contact entre la main et un matériau à 20°C , dans le cas de l'eau, du bois et de l'aluminium. On assimilera le corps humain à de l'eau à 37°C . On donne :

eau	$D = 1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\lambda = 0,63 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
bois	$D = 3 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\lambda = 0,13 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
aluminium	$D = 8 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\lambda = 236 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Corrigé 29 – Température de contact (cf compo 2002)

1.

a) On applique l'équation de la chaleur au barreau, en tenant en compte du fait qu'on considère une propagation à une dimension. On note la capacité calorifique massique c_m , la masse volumique ρ du barreau, et la conductivité thermique λ .

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{avec le coefficient de diffusion} \quad D = \frac{\lambda}{\rho c_m}$$

b) On a cinq paramètres qui sont $T(x, t)$, T_0 , D , x , t pouvant être exprimées par trois unités indépendantes, par exemple Kelvin, mètre et seconde. On remarque alors que le seul nombre sans dimension mettant en jeu les variables x et t que l'on peut écrire est de la forme $u = \alpha(x/\sqrt{Dt})^n$. Même si tout choix de α et n est a priori possible, les calculs seront plus simples pour $\alpha = 1/2$ et $n = 1$ (ce qui permettra d'avoir x au dénominateur et donc de simplifier le calcul de la dérivée seconde). En écrivant $\frac{T(x,t)}{T_0} = f\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ on obtient l'équation

$$f'' + \frac{x}{\sqrt{Dt}} f' = 0 = f'' + 2u f' \quad (1)$$

Remarque : On constate que l'on aurait pu s'inspirer des résultats de l'exercice 1 pour proposer ce changement de variable. On peut aussi invoquer le théorème Pi si on est familier avec celui-ci. Il faut aussi noter que ce changement de variable n'est pertinent que si les conditions initiales et/ou aux limites peuvent s'exprimer en fonction de la variable u , sinon la méthode est stérile. Il existe d'autres méthodes de résolution pour des cas particuliers (e.g. exercice sur les ondes thermiques).

Intégrons ensuite cette équation :

$$\ln(f') = -u^2 + \text{cte} \quad \text{puis} \quad f = A \int_0^u u e^{-v^2} dv + B$$

Les conditions aux limites sur la température permettent de déterminer A et B . Au contact avec le thermostat, $T(x = 0, t) = T_0$, donc $B = 1$. L'autre condition aux limites $T(x = +\infty, t) = T_i$ donne :

$$\frac{T_i}{T_0} = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B \Rightarrow A = \frac{T_i - T_0}{T_0} \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

On obtient finalement l'expression de la température dans le barreau, en introduisant ce qu'on appelle la fonction erreur notée $\text{erf}(x)$:

$$\frac{T(x, t)}{T_0} = 1 + \frac{T_i - T_0}{T_0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-v^2} dv = 1 + \frac{T_i - T_0}{T_0} \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

c) D'après la loi de Fourier à une dimension : $j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$. On obtient ainsi :

$$j(x, t) = -\frac{\lambda}{\sqrt{\pi Dt}} (T_i - T_0) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

De plus, comme les dérivées partielles par rapport à t et x commutent, le courant de chaleur vérifie la même équation de diffusion que la température :

$$\frac{\partial j}{\partial t} = D \frac{\partial^2 j}{\partial x^2}$$

On obtient alors les allures suivantes pour les distributions de température et de densité de courant :

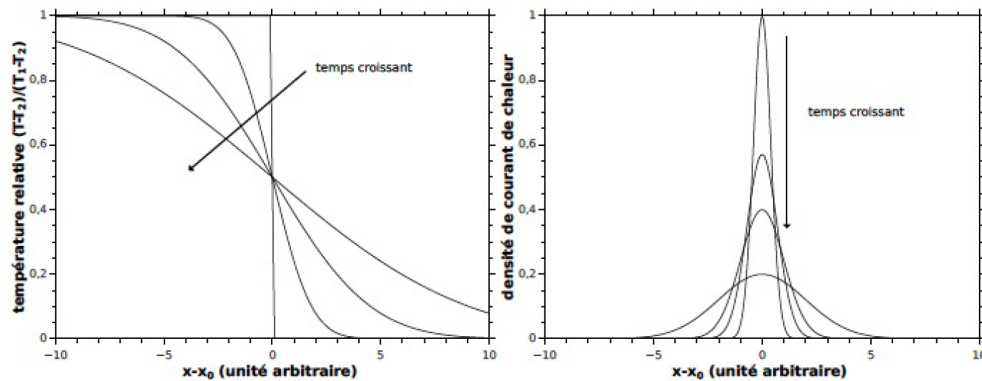


Figure 35 – Allure des distributions de température relative (gauche) et de densité de courant normalisée (droite) dans les barreaux.

Remarque : Il est important de bien noter que même si la température et la densité de courant vérifient la même équation différentielle, des conditions aux limites différentes donnent des solutions très différentes. Ici une solution initiale en marche d'escalier donne une solution en fonction erreur (qui est une marche lissée) qui s'adoucit avec le temps (cas ici de la température). Alors qu'une condition initiale en fonction de Dirac donne comme solution une gaussienne qui s'aplatit au cours du temps (ici le cas de la densité de courant). Ces deux comportements peuvent être aussi être observés dans d'autres types de diffusion (particules,...).

2.

a) La relation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\operatorname{div} \vec{j} + \rho C \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Si on suppose qu'à chaque instant, le courant de chaleur est maximal à l'interface, le terme en divergence s'annule en $x = 0$. Donc la température de contact est constante. On notera $T(x = 0, t) = T_0$. (On peut le vérifier sur les graphes précédents).

b) Comme la température de contact est constante et vaut T_0 , on peut directement appliquer les résultats du premier paragraphe en faisant attention au signe de l'argument de la fonction erreur. On obtient respectivement dans les domaines $x > 0$ et $x < 0$:

$$T_2(x) = T_0 + (T_2 - T_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) \quad \text{et} \quad T_1(x) = T_0 + (T_1 - T_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right)$$

c) Il suffit d'appliquer le résultat de la question 1(c). On obtient les flux de chaleur respectifs reçus par les deux milieux :

$$j_{\rightarrow 2}(x, t) = \frac{\lambda_2}{\sqrt{\pi D_2 t}} (T_0 - T_2) \quad \text{et} \quad j_{\rightarrow 1}(x, t) = -\frac{\lambda_1}{\sqrt{\pi D_1 t}} (T_0 - T_1)$$

Comme ces deux expressions de la densité de courant de chaleur sont nécessairement égales à l'interface $j_{\rightarrow 2}(x = 0, t) = j_{\rightarrow 1}(x = 0, t)$, on en déduit la température de contact :

$$T(x = 0, t) = T_0 = \frac{E_1 T_1 + E_2 T_2}{E_1 + E_2} \quad \text{avec} \quad E_i = \frac{\lambda_i}{\sqrt{D_i}} = \sqrt{\lambda_i \rho_i C_i}$$

La température de contact est donc un barycentre des températures des deux barreaux pondérée par un coefficient E_i appelé effusivité.

d) **Application numérique** On obtient :

eau	$E = 1,6 \cdot 10^3$ USI	$T_0 = 28,5$ °C
bois	$E = 2,4 \cdot 10^2$ USI	$T_0 = 35$ °C
aluminium	$E = 2,6 \cdot 10^4$ USI	$T_0 = 21$ °C

Exercice 30 – Température d'équilibre de la Terre et effet de serre

Le but de cet exercice est d'effectuer un bilan thermique radiatif de la Terre afin de retrouver sa température de surface. On considère pour cela l'équilibre thermique radiatif du système Terre–Soleil.

On suppose la Terre sphérique, de rayon R_T , en orbite circulaire de rayon $D_{ST} = 1 \text{ UA} = 1,496 \times 10^{11} \text{ m}$ autour du soleil de rayon $R_S = 6,957 \times 10^8 \text{ m}$.

 Le soleil est considéré comme un corps noir à $T_S = 5800 \text{ K}$.

1. Modèle sans atmosphère

a) Quelle est la longueur d'onde d'émission maximale pour le Soleil ? Évaluer la constante solaire φ_{ST} , à savoir le flux surfacique du rayonnement solaire au niveau de l'orbite terrestre.

b) À cause de la courbure terrestre, quel est le rayonnement solaire incident moyen par unité de surface terrestre $\bar{\varphi}_{ST}$?

c) Considérant que la surface terrestre est en équilibre radiatif avec le rayonnement solaire et en réfléchit une fraction $\alpha = 0,30$, estimer la température moyenne d'équilibre de corps noir de la Terre T_T (on néglige toutes les variations). Commenter et argumenter la nécessité de compléter ce modèle.

2. Modèle avec atmosphère — Effet de serre

On considère désormais l'effet de l'atmosphère : elle laisse passer le rayonnement solaire mais absorbe le rayonnement infrarouge terrestre qu'elle réémet de manière isotrope à sa température d'équilibre T_A .

a) En faisant un bilan d'énergie, montrer que la présence de l'atmosphère engendre une augmentation de la température terrestre T_T . Calculer et commenter cette valeur.

b) Comment améliorer davantage le modèle ?

Pour aller plus loin : 'Composition atmosphérique et bilan radiatif', Jean Poitou, *Reflets de la physique* 33.

Corrigé 30 – Température d'équilibre de la Terre et effet de serre**1. Modèle sans atmosphère**

a) D'après la loi de Wien, la longueur d'onde d'émission maximale pour le Soleil est $\lambda_{\max} \approx 500 \text{ nm}$, pile au milieu du spectre visible.

Le flux surfacique émis au niveau du soleil vaut d'après la loi de Stefan σT_S^4 . Le soleil rayonne de façon isotrope et toute la puissance est conservée, donc on a :

$$\sigma T_S^4 (4\pi R_S^2) = \varphi_{ST} (4\pi D_{ST}^2).$$

On en déduit $\varphi_{ST} = 1361 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

b) Le Soleil n'irradie la Terre que sur la surface correspondant à la section d'une sphère (un cercle). En moyenne, cette puissance est répartie sur tout le globe et le bilan de puissance donne donc :

$$\varphi_{ST} (\pi R_T^2) = \bar{\varphi}_{ST} (4\pi R_T^2).$$

 Ainsi : $\bar{\varphi}_{ST} = \frac{1}{4} \varphi_{ST} = 340 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

c) En supposant un rayonnement incident parallèle, la puissance totale absorbée par le sol terrestre est donnée par :

$$\mathcal{P}_{\text{abs}} = 4\pi R_T^2 (1 - \alpha) \bar{\varphi}_{ST}.$$

À l'équilibre radiatif, la puissance émise est égale à la puissance reçue :

$$4\pi R_T^2 \sigma T_T^4 = 4\pi R_T^2 (1 - \alpha) \bar{\varphi}_{ST}$$

soit

$$T_T = \left(\frac{(1 - \alpha) \bar{\varphi}_{ST}}{\sigma} \right)^{1/4} \approx 255 \text{ K}.$$

On voit que la température moyenne obtenue dans ce modèle rudimentaire est très basse, il faut prendre en compte l'atmosphère.

2. Modèle avec atmosphère — Effet de serre

a) On note $\varphi_A = \sigma T_A^4$ le flux IR émis par l'atmosphère vers la terre et vers l'espace. On effectue un bilan radiatif sur la terre et l'atmosphère :

$$\begin{cases} \text{Terre :} & (1 - \alpha) \bar{\varphi}_{ST} + \sigma T_A^4 = \sigma T_T^4, \\ \text{Atmosphère :} & \sigma T_T^4 = 2 \times \sigma T_A^4. \end{cases}$$

Ainsi :

$$T_T = \left(\frac{2(1 - \alpha) \bar{\varphi}_{ST}}{\sigma} \right)^{1/4} \approx 303 \text{ K}.$$

La température (en Kelvin) augmente d'un facteur $2^{1/4}$ à cause de l'atmosphère.

b) Maintenant, cette valeur est légèrement élevée. Il faudrait prendre en compte que chaque couche absorbe et réfléchit une partie du rayonnement différemment dans le visible et l'UV.

Pour une modélisation plus fine, voir le cours de Physique du Climat.

Exercice 31 – Marche aléatoire à une dimension (cf compos 2002)

On considère le mouvement à une diffusion d'une particule initialement située à l'origine et se déplaçant par pas d'égaux longueurs a sur un axe (Ox) orienté de la gauche vers la droite. Ces pas sont indépendants, ils ont tous la même durée T et la particule a la même probabilité d'effectuer un pas vers la gauche ou vers la droite

1. Diffusion de la particule

a) Calculer la probabilité $\mathbb{P}(n_d, N)$ que la particule ait fait n_d pas vers la droite en N pas.

b) Exprimer la distance parcourue x en fonction de n_d et N . Calculer $\langle x \rangle$ et $\langle x^2 \rangle$ en fonction de N et a . En tirer un coefficient de diffusion D que l'on exprimera en fonction de a et T .

2. Limite Gaussienne

a) Écrire la probabilité $\mathbb{P}'(n, N)$ que la particule soit en $x = na$ après N pas.

b) En utilisant la formule de Stirling, dans la bonne limite, montrer que l'on a :

$$\mathbb{P}'(n, N) \simeq \frac{A}{\sqrt{N}} \exp\left(\frac{-n^2}{2N}\right),$$

avec A une constante à déterminer.

Rappel sur la formule de Stirling : $N! \sim (N/e)^N \sqrt{2\pi N}$ quand $N \rightarrow \infty$.

c) Exprimer ce résultat en variables x et t en introduisant la fonction $\mathbb{P}(x, t)$ probabilité d'être en x à l'instant t .

3. Du discret au continu

a) Exprimer la probabilité $\mathbb{P}'(n, N)$ en fonction des probabilités $\mathbb{P}'(k, N-1)$, avec les valeurs de k appropriées.

b) En se plaçant dans la limite $N \rightarrow \infty$, faire un développement limité de l'équation précédente pour obtenir une équation différentielle sur $\mathbb{P}(x, t)$. On pourra vérifier aisément que l'expression trouvée en 2.3 est solution de cette équation.

4. Lien avec la diffusion : on va faire une modélisation microscopique simplifiée. Chaque pas correspond au libre parcours de la particule jusqu'à une collision avec une autre particule du gaz. On suppose alors qu'entre chaque collision, les particules se déplacent à la vitesse quadratique moyenne u^* sur l^* , le libre parcours moyen.

a) Exprimer le libre parcours moyen l en fonction de la densité de particules n et de la section efficace de collision σ_0 . Donner un ordre de grandeur de l pour un gaz parfait dans les conditions usuelles de pression et de température.

b) Réécrire le coefficient d'autodiffusion trouvé précédemment en fonction de u^* et l^* . En évaluer un ordre de grandeur. Sachant que le coefficient de diffusion dans un liquide est environ 10^4 fois plus faible que dans un gaz, expliquer pourquoi il est conseillé d'agiter son café quand on y verse du sucre.

c) En déduire la dépendance du coefficient d'autodiffusion avec la température T et la pression P .

d) Expérimentalement, pour l'autodiffusion, on obtient $D \propto p^{-1}T^b$ avec $1,6 \leq b \leq 2$. Commenter et interpréter les différences.

e) Dans le cas de la diffusion d'un gaz à travers un milieu poreux, ce résultat reste-t-il valable ? Pourquoi ?

Corrigé 31 – Marche aléatoire à une dimension (cf compos 2002)**1.**

a) C'est une loi binomiale : il faut choisir les pas qui sont faits vers la droite et multiplier par les probabilité de chaque pas :

$$\mathbb{P}(n_d, N) = \binom{N}{n_d} \left(\frac{1}{2}\right)^{n_d} \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n_d} = \binom{N}{n_d} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

b) On a immédiatement $x = n_d a - (N - n_d)a = (2n_d - N)a$. La valeur moyenne de x ou celle de x^2 sont donc liée aux moyennes de n_d et n_d^2 . On devra pour cela se servir d'un résultat bien connu sur le binôme de Newton :

$$\begin{aligned} (1+1)^N &= 2^N \\ &= \sum_{n_d=0}^N \binom{N}{n_d} 1^{n_d} 1^{N-n_d} = \sum_{n_d=0}^N \binom{N}{n_d} \end{aligned}$$

On en déduit alors :

$$\begin{aligned} \langle n_d \rangle &= \sum_{n_d=0}^N n_d \mathbb{P}(n_d, N) = \sum_{n_d=0}^N n_d \binom{N}{n_d} \left(\frac{1}{2}\right)^N \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^N \sum_{n_d=0}^N n_d \frac{N!}{(n_d!) (N-n_d)!} = \left(\frac{1}{2}\right)^N N \sum_{n_d=1}^N \frac{N-1!}{(n_d-1)! (N-n_d)!} \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^N N \sum_{n_d=1}^{N-1} \frac{N-1!}{(n_d-1)! (N-1-n_d)!} \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^N N 2^{N-1} = \frac{N}{2} \end{aligned}$$

Ce qui était relativement attendu... Pour la moyenne du carré on se sert de l'identité $n_d^2 = n_d(n_d - 1) + n_d$ et le même de genre de calcul que précédemment montre que

$$\langle n_d(n_d - 1) \rangle = \frac{N(N-1)}{4}$$

D'où

$$\langle n_d^2 \rangle = \frac{N(N-1)}{4} + \frac{N}{2} = \frac{N(N+1)}{4}$$

On en déduit

$$\langle x \rangle = (2 \langle n_d \rangle - N)a = 0 \quad \text{et} \quad \langle x^2 \rangle = \langle 4n_d^2 - 4n_dN + N^2 \rangle a^2 = Na^2$$

En moyenne la distance parcourue est nulle ce qui est cohérent avec le fait que la trajectoire est symétrique et équiprobable. En revanche la variance est non nulle et croît avec le nombre d'étape. Si chaque étape dure un temps τ on a $N = t/\tau$ et

$$\langle n^2 \rangle = \frac{a^2}{\tau} t = 2Dt$$

on reconnaît l'élargissement typique d'un phénomène de diffusion avec une dépendance de la distance en \sqrt{t} . On en tire l'expression du coefficient de diffusion

$$D = \frac{a^2}{2T}$$

2.

a) Si la position $x = na$ peut être atteinte en N étapes, soit n_d le nombre de pas vers la droite permettant d'accéder à cette position alors avec la question précédente, $n_d = (n + N)/2$. On note que n et N doivent avoir la même parité pour que ce raisonnement soit valable. Enfin :

$$\mathbb{P}'(n, N) = \mathbb{P}\left(\frac{n+N}{2}, N\right) = \binom{N}{\frac{n+N}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{\frac{n+N}{2}! \frac{N-n}{2}!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

b) On applique la formule de Stirling à la limite $n \ll N$.

$$\begin{aligned} \mathbb{P}' &\approx \left(\frac{1}{2}\right)^N \times \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left(\frac{(N+n)/2}{e}\right)^{(N+n)/2} \left(\frac{(N-n)/2}{e}\right)^{(N-n)/2}} \times \sqrt{\frac{2\pi N}{\pi^2(n+N)(N-n)}} \\ &\approx \frac{1}{\left(1 + \frac{n}{N}\right)^{(N+n)/2} \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{(N-n)/2}} \times \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \sqrt{\frac{1}{(1 - n^2/N^2)}} \end{aligned}$$

On développe chaque terme à l'ordre 2 et on réinjecte :

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{n}{N}\right)^{(N+n)/2} &= \exp\left(\frac{N+n}{2} \ln\left(1 + \frac{n}{N}\right)\right) \approx \exp\left(\frac{N+n}{2} \left(\frac{n}{N} - \frac{n^2}{2N^2}\right)\right) \\ &\approx \exp\left(\frac{n}{2} + \frac{n^2}{2N^2} - \frac{n^2}{4N}\right) \approx \exp\left(\frac{n}{2} + \frac{n^2}{4N}\right) \\ \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{(N-n)/2} &\approx \exp\left(\frac{-n}{2} + \frac{n^2}{4N}\right) \end{aligned}$$

Après simplification et en ne gardant que les termes d'ordre le plus bas non nul il vient :

$$\mathbb{P}'(n, N) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \times \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right)$$

On obtient donc le résultat attendu : dans la limite $n \ll N$ la probabilité d'être en une position $x = na$ suit une loi gaussienne de largeur $\Delta x = \sqrt{Na^2}$ identique à celle obtenue précédemment.

c) On peut aisément transformer cette probabilité de n et N en x et t en notant $x = na$ et $t = N\tau$ et en utilisant la conservation de la probabilité

$$\mathbb{P}(x, t) dx = \mathbb{P}'(n, N) \frac{\delta n}{2}$$

le facteur $1/2$ venant du fait que n doit être de même parité que N . Alors ;

$$\mathbb{P}(x, t) = \frac{1}{2a} \mathbb{P}'(n, N) \sim \sqrt{\frac{1}{2\pi ta^2/\tau}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2/\tau t}\right) = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} \times \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

3.

a) Pour être en n à l'instant N il n'y a pour l'instant $N-1$ que deux possibilités : être en $n-1$ ou en $n+1$ et alors :

$$\mathbb{P}'(n, N) = \frac{1}{2} \mathbb{P}'(n-1, N-1) + \frac{1}{2} \mathbb{P}'(n+1, N-1)$$

b) On suppose de nouveau que $n \ll N$ de sorte que $a \ll x$ et $\tau \ll t$. On fait alors le passage au continu en notant $\tilde{\mathbb{P}}$ la nouvelle loi de probabilité :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbb{P}}(x, t + \tau) &= \frac{1}{2} \tilde{\mathbb{P}}(x-a, t) + \frac{1}{2} \tilde{\mathbb{P}}(x+a, t) \\ &\approx \tilde{\mathbb{P}}(x, t) + \frac{a}{2} \times 0 + 2 \times \frac{a^2}{4} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbb{P}}}{\partial x^2}(x, t) \\ &\approx \tilde{\mathbb{P}}(x, t) + \tau \frac{\partial \tilde{\mathbb{P}}}{\partial t}(x, t) \end{aligned}$$

D'où l'équation différentielle

$$\frac{\partial \tilde{\mathbb{P}}}{\partial t}(x, t) = \frac{a^2}{2\tau} \frac{\partial^2 \tilde{\mathbb{P}}}{\partial x^2}(x, t)$$

On trouve ainsi une équation de diffusion avec de nouveau le coefficient de diffusion $D = \frac{a^2}{2\tau}$ cohérent avec les résultats précédents. On d'ailleurs déjà obtenu à la question 2.3 la solution de cette équation lorsque la condition initiale est un dirac : une gaussienne !

4.

a) En moyenne, une particule en rencontre une autre au bout d'une distance l de sorte qu'il n'y a qu'une seule molécule dans un cylindre de volume $l\sigma_0$ d'où

$$nl\sigma_0 = 1$$

b) En remplaçant a par l^* et τ par l^*/u^* on obtient

$$D = \frac{l^*u^*}{2}$$

Dans le cas du gaz parfait on a alors, en fonction des paramètres T et p :

$$l^* \approx \frac{1}{n\sigma_0} = \frac{k_B T}{p\sigma_0} \quad \text{et} \quad u^* \approx \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad \text{donc} \quad D \approx \sqrt{\frac{3}{4m}} \frac{(k_B T)^{3/2}}{p\sigma_0}$$

Pour l'air dans les conditions usuelles il vient $D \approx 0,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ si on prend $d = 0,3 \text{ nm}$ comme diamètre moléculaire et $\sigma_0 = \pi d^2$. Ainsi, dans un gaz, le temps nécessaire pour que $\Delta x \approx 1 \text{ cm}$ est de l'ordre de quelques secondes. Dans un liquide en revanche il faudra près de 10^4 fois plus de temps soit quelques 7 heures.

c) On a trouvé D variant en $T^{3/2}p^{-1}$.

d) Si la dépendance en pression est la bonne la dépendance en température semble être sous évaluée dans notre modèle. En fait l'hypothèse erronée dans celui-ci est que σ_0 ne dépend pas de la température ce qui n'est pas le cas expérimentalement : σ_0 diminue lorsque T augmente.

e) Dans un milieu poreux il faudrait prendre en compte l'interaction des molécules de gaz avec le milieu et notre modèle tombe en défaut.