

Chapitre 1

Thermodynamique

1.1 Rappels de cours

1.1.1 Aspect microscopique et macroscopique d'un système

La thermodynamique étudie des systèmes constitués d'un grand nombre de particules. Elle s'intéresse à des propriétés d'ensemble et non au comportement individuel de chaque entité. Il s'agit d'une approche phénoménologique dans la mesure où elle établit des relations entre ces propriétés macroscopiques sans faire intervenir les mécanismes microscopiques sous-jacents. Inversement, la physique statistique prend comme point de départ les lois de la mécanique (quantique ou classique) qui régissent le mouvement des atomes à l'échelle microscopique de la matière. Son développement a vu le jour après celui de la thermodynamique. En ignorant délibérément le comportement microscopique des systèmes qu'elle se propose d'étudier, la thermodynamique doit « inventer » des grandeurs macroscopiques comme la température, la chaleur, l'entropie... Ces dernières rendent cohérente la description thermodynamique macroscopique de la matière.

États d'un système thermodynamique

La matière peut exister sous différentes phases. À l'état solide, les molécules oscillent autour d'une position moyenne fixe. L'amplitude des oscillations est d'autant plus grande que la température (notion à préciser) est élevée. L'état fluide (liquide ou gazeux) est plus désordonné : les molécules n'ont pas de position moyenne fixe et peuvent se déplacer suivant un mouvement erratique (on pourra consulter les rappels de cours de mécanique des fluides). Signalons que de nombreux autres états ont été recensés : cristaux liquides, plasmas...

Le but de la thermodynamique est de décrire, d'un point de vue macroscopique — c'est-à-dire à notre échelle — l'état d'un système à partir d'un petit nombre de paramètres (température, pression, charge électrique...). Certains de ces paramètres comme le volume ou la masse sont proportionnels à la quan-

tivité de matière; ce sont des variables extensives. D'autres comme la température ou la pression sont indépendants de la quantité de matière présente et sont qualifiés d'intensifs. Ces variables ne sont en général pas indépendantes. On appelle **équation d'état** la relation fonctionnelle entre l'ensemble des variables macroscopiques du système étudié.

Un système est dit ouvert s'il peut échanger de la matière avec le milieu extérieur. Dans le cas contraire, le système est dit fermé.

Notion de température, principe zéro

Nous admettrons qu'à partir de conditions initiales arbitraires, un système thermodynamique soumis à des contraintes extérieures constantes évolue vers un état stationnaire. Les variables macroscopiques ont alors des valeurs constantes au cours du temps. Si l'on apporte continûment de la matière ou de l'énergie au système, l'état stationnaire en question peut être un état de déséquilibre permanent. Nous le qualifierons d'état d'équilibre dans le cas d'un système fermé n'échangeant pas d'énergie avec l'extérieur.

Si deux corps A et B initialement isolés et en équilibre sont mis en contact, ils vont atteindre un nouvel état d'équilibre avec égalité des « températures » (on parle alors d'équilibre thermique). Cette proposition constitue le principe zéro de la thermodynamique. Il s'agit d'un fait d'expérience permettant d'introduire la notion de température sans la définir précisément. La sensation de température est la manifestation du phénomène microscopique d'agitation moléculaire.

On définit la température d'un corps particulier en l'indexant sur une de ses propriétés physiques (volume apparent d'un liquide, résistance d'un conducteur, lumière émise par un corps...). On obtient ainsi un thermomètre. Chaque thermomètre indique sa propre échelle de température. Afin d'obtenir une échelle absolue, on définit un thermomètre à « gaz parfait » en utilisant la propriété suivante, expérimentalement commune à tous les gaz dilués (pression ≤ 1 bar) : le produit PV est indépendant de P et V , et définit la température absolue à une constante près (voir les rappels de mécanique des fluides pour une définition de la pression).

1.1.2 L'énergie interne et le premier principe

Notion de travail

Un opérateur exerçant une force \vec{f} sur un corps fournit le travail $\delta W = \vec{f} \cdot \vec{\delta l}$ lors d'un déplacement infinitésimal $\vec{\delta l}$. On emploie la notation δW pour un travail élémentaire correspondant à un petit déplacement, et non dW pour souligner que δW n'est pas la différence entre deux valeurs voisines d'une variable travail W . En effet, une forme différentielle (par exemple $A(x, y)dx + B(x, y)dy$) n'est pas toujours la différentielle df d'une fonction f . Lorsqu'il existe f telle que $df = A(x, y)dx + B(x, y)dy$, on dit que la forme différentielle en question est totale (voir aussi les rappels mathématiques 10.4 et l'exercice 1.2.7).

Dans le cas particulier des forces de pression

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

où P_{ext} est la pression extérieure au système considéré dont le volume varie de dV . Le signe de δW indique si le système reçoit ($dV < 0$) ou fournit ($dV > 0$) du travail à l'opérateur. Lorsque le système est en équilibre mécanique avec l'extérieur, $P_{\text{ext}} = P$, pression du système et alors $\delta W = -PdV$. L'unité internationale de pression est le Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$). On pourra consulter les rappels de mécanique des fluides pour des généralités sur la pression et la statique des fluides.

Notion de chaleur

Le **travail** est une quantité d'énergie échangée de façon ordonnée. Lorsqu'on comprime un gaz à l'aide d'un piston, les molécules du piston ont un mouvement collectif qui se superpose à leur agitation thermique. La contribution de ce mouvement ordonné à l'échange d'énergie est le travail. Inversement, l'échange intervenant au niveau microscopique et résultant du mouvement désordonné incessant des molécules est la **chaleur**. Ainsi, un corps chaud fournit de l'énergie à un corps froid avec lequel il est mis en contact : les molécules du corps chaud, plus rapides en moyenne, viennent heurter les molécules du corps froid et leur communiquent de l'énergie. L'unité internationale de travail ou de chaleur est le Joule ($1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$).

Certaines substances minimisent les transferts de chaleur et ne se mettent à l'équilibre thermique avec un autre corps qu'au bout d'un temps très long. Ces matériaux permettent de fabriquer des parois « **adiabatiques** » (on dit aussi athermanes). Une transformation est dite adiabatique si elle s'effectue sans échange de chaleur entre le milieu extérieur et le système.

Énoncé du premier principe

Un système évolue d'un état (1) à un état (2) en recevant une quantité de chaleur Q et un travail W (grandeurs algébriques : on utilise généralement la convention du « porte-monnaie » en comptant positivement les quantités reçues et négativement les quantités fournies). Le bilan d'énergie s'écrit

$$\boxed{\Delta U = W + Q},$$

où U est une fonction appelée énergie interne. La différence $\Delta U = U_2 - U_1$ ne dépend pas du détail de la transformation mais uniquement de l'état initial (1) et de l'état final (2) : on dit que U est une **fonction d'état**. Alternativement, pour une petite transformation, le premier principe s'écrit

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

La forme différentielle δW n'est pas totale, δQ non plus mais la somme $\delta W + \delta Q$ l'est : il n'existe pas de fonction W ni Q associées à un état du système mais il existe une fonction énergie interne U qui ne dépend que des variables d'état.

Exemple d'application : considérons un **cycle** (transformation pour laquelle les états initiaux et finaux sont identiques). Indépendamment des différents types de transformations composant le cycle, on a $\Delta U = 0$, c'est-à-dire $W + Q = 0$.

Précisons que si le système considéré n'est pas macroscopiquement au repos (c'est-à-dire que son énergie cinétique ou son énergie potentielle macroscopique varient), le premier principe s'écrit

$$\Delta U + \Delta E_{\text{cin. macro.}} + \Delta E_{\text{pot. macro.}} = W + Q.$$

La physique statistique montre que U est la somme des énergies microscopiques des entités constituant le système (énergie cinétique + énergie potentielle d'interaction). Le premier principe est donc la version macroscopique du théorème de l'énergie cinétique. Toutefois, il ne s'agit pas uniquement d'un principe de conservation. La conservation de l'énergie est érigée en principe dans la mesure où l'on suppose que U est une fonction d'état (qui ne dépend donc que d'un petit nombre de paramètres : les variables d'état).

Coefficients calorimétriques

Considérons un système d'équation d'état $f(P, V, T) = 0$. Lors d'une transformation quelconque où les variables d'état restent définies (ce qui ne serait par exemple pas le cas d'une explosion), les trois grandeurs P , V et T varient mais deux des trois variables seulement évoluent de façon indépendante. La quantité de chaleur reçue par le système peut s'exprimer sous trois formes équivalentes :

$$\begin{aligned}\delta Q &= c_v dT + l dV \\ \delta Q &= c_p dT + h dP \\ \delta Q &= \lambda dP + \mu dV.\end{aligned}$$

Les coefficients $c_v, l, c_p, h, \lambda, \mu$ sont appelés coefficients calorimétriques et sont *a priori* des fonctions d'état du système. L'énergie interne U étant elle-même une fonction d'état, on peut établir différentes relations entre ces coefficients. C'est le but de la question de cours du problème 1.3.2.

Exemple : établissons la relation entre c_v et U . Le premier principe s'énonce $dU = \delta Q + \delta W$, avec $\delta W = -P dV$. En utilisant pour δQ la première des expressions proposées, il vient $dU = c_v dT + (l - P) dV$, ce qui signifie que :

$$c_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad l - P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T$$

1.1.3 L'entropie et le second principe

Le premier principe énonce une loi de conservation mais il ne différencie pas une transformation ayant effectivement lieu de sa transformation inverse. Il faut adjoindre à ce **principe de conservation** un **principe d'évolution**. En d'autres termes, s'arrêter au premier principe reviendrait à se satisfaire d'une vision purement descriptive des phénomènes. Le second principe rend possible une formulation prédictive.

Transformations réversibles et transformations quasistatiques

Une transformation constituée d'une succession d'états d'équilibre infiniment voisins est dite **réversible**. L'équilibre concerne aussi bien le système que le milieu extérieur. Une modification infinitésimale des conditions extérieures suffit à renverser le sens d'une transformation réversible. Les transformations irréversibles sont celles qui n'obéissent pas au critère précédent.

La notion de transformation quasistatique n'est pas indispensable et il existe plusieurs définitions qui ne sont pas équivalentes. Nous conviendrons d'appeler **quasistatique** une transformation pour laquelle le système étudié se trouve *en état d'équilibre interne* à tout moment. Ainsi, les paramètres d'état sont définis tout au long de la transformation. Le système peut ne pas être en équilibre avec le milieu extérieur. Par conséquent, toute transformation réversible est quasistatique mais la réciproque est fautive. Par ailleurs, une transformation irréversible peut être quasistatique ou non.

Énoncé du second principe

On postule l'existence d'une **fonction d'état S extensive** appelée **entropie**, définie pour un système macroscopique fermé. Si au cours d'une transformation quelconque, le système reçoit la quantité de chaleur δQ , la variation de l'entropie vérifie

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

avec égalité pour une transformation réversible. T est la température sur la surface fermée qui délimite le système.

Création d'entropie

On peut réécrire la variation d'entropie dS lors d'une transformation quelconque en un terme d'échange et un terme de création :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad \text{avec} \quad \delta_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \delta_i S \geq 0.$$

$\delta_e S$ est le terme d'échange avec le milieu extérieur (de signe quelconque) et $\delta_i S$ est le terme de création d'entropie. Pour une transformation réversible, $\delta_i S = 0$ d'où $dS = \delta_e S = \delta Q/T$. Ainsi, une transformation réversible et adiabatique ($\delta Q = 0$) est isentropique. La réciproque est fautive.

Si le système considéré est isolé, le terme d'échange $\delta_e S$ est nul et $dS = \delta_i S \geq 0$. L'entropie d'un système isolé ne peut que croître, et elle est maximale à l'équilibre. Ainsi, contrairement à l'énergie, l'entropie n'est pas une grandeur conservative.

Le terme de création $\delta_i S$ permet de chiffrer le degré d'irréversibilité. Les principales sources d'irréversibilité sont les frottements (mécaniques, fluides avec par exemple une force de viscosité...) et les hétérogénéités (de température, de densité, de pression...).

Interprétation statistique de l'entropie

La physique statistique permet d'interpréter la notion d'entropie. Considérons pour cela un système isolé. Un macro-état est défini par la donnée des variables d'état $P, T, V \dots$. Un micro-état est quant à lui défini par la donnée des positions et vitesses de toutes les molécules constituant le système. En général, à un macro-état correspond un très grand nombre de micro-états. Soit Ω ce nombre (appelé aussi nombre de complexion). L'entropie statistique du système éventuellement hors équilibre est définie par

$$S = k_B \ln \Omega,$$

où k_B est la constante de BOLTZMANN égale à $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Le second principe postule qu'un système isolé mis hors équilibre évolue en augmentant son entropie jusqu'à atteindre un état d'équilibre où S est maximale. Ainsi, l'état macroscopique final est celui auquel est associé le plus grand nombre Ω de micro-états. Pour un système isolé, on postule que rien ne différencie les micro-états et qu'ils sont équiprobables : le macro-état final est donc celui qui a la plus grande probabilité d'être réalisé.

En conclusion, le second principe rend compte de l'évolution irréversible d'un système. Schématiquement, on peut dire qu'il affirme que passé à l'envers, un film montre des scènes « invraisemblables ». L'interdiction de certaines évolutions par le second principe n'est pas absolue : ces évolutions sont possibles même si hautement improbables.

L'identité thermodynamique

Considérons un système fermé régi par une équation d'état $f(P, V, T) = 0$. Au cours d'une transformation réversible, la chaleur reçue est reliée à la variation d'entropie par $\delta Q_{\text{rev}} = T dS$. Si seules les forces de pression travaillent, le premier principe $dU = \delta W + \delta Q_{\text{rev}}$ s'écrit

$$\boxed{dU = T dS - P dV}.$$

La relation précédente a été obtenue pour une transformation réversible. Néanmoins, elle ne fait intervenir que des fonctions d'état (T, P) ou des différentielles de fonctions d'état (dU, dS, dV). Cette relation appelée **identité thermodynamique** est donc **valable pour tout type de transformation élémentaire, réversible ou non**. On en déduit

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{et} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

On peut aussi écrire

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{et} \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U.$$

1.1.4 Conséquences du second principe

Calcul des variations d'entropie ; notion de système simple

Pour une transformation réversible amenant un système thermodynamique d'un état A à un état B , la variation d'entropie s'écrit

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T}. \quad (1)$$

Il n'en est pas de même pour une transformation irréversible. Toutefois, si le chemin réellement suivi $A \rightarrow B$ n'est pas réversible, on peut en général imaginer *un chemin fictif partant de A et arrivant à B , qui soit réversible*. Comme l'entropie est une fonction d'état, ΔS ne dépend pas du chemin suivi mais uniquement de A et B . On calcule ainsi ΔS à l'aide de (1) *sur le chemin réversible fictif*, en faisant intervenir les quantités de chaleur et les températures mises en jeu dans le processus fictif.

De plus, un système thermodynamique peut souvent se décomposer en systèmes simples homogènes, à l'équilibre thermique et mécanique, ne présentant pas de source d'irréversibilité interne. Pour ces systèmes, une transformation quasi-statique est réversible : il n'y a pas d'entropie créée ($\delta_i S = 0$). S étant extensive, l'entropie du système global est la somme des entropies individuelles de chaque constituant (système simple). Un thermostat est un exemple de système simple.

Cas des thermostats

Un thermostat (ou source de chaleur) est un système fermé capable de fournir de la chaleur sans travail et sans que sa température T varie. Il s'agit par exemple d'un système de volume constant et de capacité calorifique (on dit aussi thermique) C_v très grande (de sorte que la variation de température $dT = \delta Q / C_v$ est faible pour tout transfert de chaleur δQ). Comme la capacité thermique est une grandeur extensive, un système s'approche d'autant mieux d'un thermostat qu'il est grand.

Quand un thermostat reçoit une quantité de chaleur Q au cours d'une transformation quelconque, comme il n'est le siège d'aucune irréversibilité interne, son entropie varie de $\Delta S = Q/T$.

Exemple : montrons que le second principe (principe d'évolution) permet bien de rendre compte du sens des échanges entre deux milieux et qu'en particulier, lorsque deux corps sont mis en contact, la chaleur est échangée du corps le plus chaud vers celui le plus froid. Soit un système isolé divisé par une paroi adiabatique en deux compartiments contenant l'un un corps froid à température T_1 et l'autre un corps chaud à température T_2 . On considère l'échange de chaleur résultant de l'effacement, **pendant un temps très bref**, de la paroi athermane de séparation. Cette transformation est quasi-statique pour chacun des deux sous-systèmes et la chaleur échangée étant faible (en raison du temps court de contact), ils peuvent être considérés, pour ce processus, comme des thermostats. Si l'on nomme δQ_α la chaleur reçue par le corps α lors de cette transformation, l'absence d'échange de chaleur avec l'extérieur

du système total implique que $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$. Le système total étant isolé, sa variation d'entropie vérifie $dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$. Pour un thermostat, on a de plus, $dS_\alpha = \delta Q_\alpha / T_\alpha$, ce qui donne

$$\delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0.$$

Puisque $T_1 < T_2$ il s'ensuit que $\delta Q_1 > 0$ (et $\delta Q_2 < 0$) : le corps froid reçoit de la chaleur du corps chaud.

Inégalité de Clausius

Considérons un système fermé évoluant d'un état A à un état B en échangeant du travail et en étant mis successivement en contact avec des sources de chaleur de température T_i . Si Q_i représente la quantité de chaleur reçue de la source de température T_i , la variation d'entropie vérifie

$$S_B - S_A \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i},$$

l'égalité ayant lieu pour une transformation réversible (voir aussi l'exercice 1.2.1). Si le système décrit un cycle, alors les états A et B sont identiques ($S_B = S_A$) d'où

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0,$$

avec égalité pour un cycle réversible.

En particulier, si le système est en contact avec une seule source de chaleur, il vient $Q \leq 0$. Par ailleurs, le second principe impose dans le cas d'un cycle $\Delta U = W + Q = 0$ d'où $W = -Q \geq 0$ ce qui signifie que le système reçoit du travail. On aboutit à l'énoncé que KELVIN avait posé pour le second principe : *il n'existe pas de moteur qui puisse fournir du travail à partir d'une seule source de chaleur.*

Les machines dithermes

La thermodynamique est née du besoin de comprendre et d'améliorer le fonctionnement des machines thermiques dont le but est d'assurer une conversion d'énergie. Le second principe impose une borne supérieure au travail que l'on peut retirer d'un moteur cyclique (pour permettre un fonctionnement continu en régime permanent, une machine thermique effectue des cycles).

Considérons une machine qui, au cours d'un cycle, reçoit une quantité de chaleur $Q_1 > 0$ d'une source chaude T_1 et rejette une quantité de chaleur $-Q_2 > 0$ vers une source froide T_2 ($T_2 < T_1$). Le but est de fournir le plus de travail possible ($W_{\text{fourni}} = -W_{\text{reçu}} = Q_1 + Q_2$ car $\Delta U = 0$). Le rendement de la machine est défini par

$$\eta = \frac{W_{\text{fourni}}}{Q_1},$$

et il vérifie l'inégalité

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

qui constitue le théorème de CARNOT. La borne supérieure $1 - T_2/T_1$ qui est indépendante des caractéristiques du moteur ditherme, est atteinte pour des fonctionnements réversibles. Un cycle ditherme réversible (cycle de CARNOT) est constitué par deux isothermes reliées par deux isentropiques. Le rendement d'un moteur réel est toujours inférieur à la borne de CARNOT.

Il existe différents types de machines dithermes. Un **moteur** a pour but de fournir du travail. Pour ce faire, il prend de la chaleur à une source chaude. Un **réfrigérateur** est conçu pour absorber une quantité de chaleur au contact d'une source froide en recevant de l'extérieur un travail. Enfin, une **pompe à chaleur** fonctionne comme un réfrigérateur mais reçoit du travail pour fournir de la chaleur à la source chaude.

Recherche de l'état d'équilibre d'un système

À partir de l'énergie interne U , on définit de nouvelles fonctions d'état extensives appelées potentiels thermodynamiques. Leurs différentielles se déduisent de l'identité thermodynamique.

$$\begin{array}{lll} F = U - TS & \text{énergie libre} & dF = -S dT - P dV \\ H = U + PV & \text{enthalpie} & dH = T dS + V dP \\ G = U + PV - TS & \text{enthalpie libre} & dG = -S dT + V dP \end{array}$$

En mécanique, l'état d'équilibre d'un système est donné par le minimum de l'énergie potentielle. De même, en thermodynamique, l'état d'équilibre correspond au minimum d'un potentiel thermodynamique, ce potentiel étant déterminé par les contraintes imposées au système. Considérons par exemple un système de volume fixe en contact avec un thermostat de température T_o . Ce système est supposé hors équilibre, il évolue donc. Le premier principe s'écrit $dU = \delta W + \delta Q = \delta Q$ ($\delta W = 0$ car $dV = 0$). Par ailleurs, $\delta Q \leq T_o dS$, d'où $d(U - T_o S) \leq 0$ et lorsque le système atteint finalement son état d'équilibre, $d(U - T_o S) = 0$. En d'autres termes, quand on relâche une contrainte dans un système maintenu à volume constant et en contact avec un thermostat, le potentiel $F = U - T_o S$ décroît et atteint son minimum à l'équilibre. Par ailleurs, le thermostat et le système ont même température à l'équilibre ($T = T_o$), ce qui assure que la variation de $U - TS$ entre deux états d'équilibre est bien égale à la variation de $U - T_o S$ (U et S sont des fonctions d'état). On peut refaire le même raisonnement pour d'autres situations expérimentales : pour chaque couple de variables (U, V) , (T, V) , (T, P) fixées, le potentiel thermodynamique $-S$, F , G , respectivement, est minimal à l'équilibre.

1.1.5 Les gaz parfaits

Définition

Un gaz parfait est un gaz de particules de volume nul n'interagissant pas entre elles.

Dans la limite des faibles pressions, tous les gaz réels ont un comportement qui tend vers celui du gaz parfait. En effet, dans un gaz réel suffisamment dilué, les distances entre les molécules sont grandes devant la portée des interactions

moléculaires (qui sont de quelques Å avec $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). La contribution des interactions entre molécules à l'énergie interne est négligeable et seul subsiste le terme d'énergie cinétique.

Propriétés

L'énergie interne U et l'enthalpie H d'un gaz parfait de composition molaire constante ne dépendent que de la température. Ces propriétés portent respectivement le nom de première et deuxième loi de JOULE. Plus précisément, pour n moles de gaz parfait monoatomique, on a

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

avec $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La constante des gaz parfaits R est reliée à la constante de BOLTZMANN k_B et au nombre d'AVOGADRO \mathcal{N}_A par $R = k_B \mathcal{N}_A$. Pour un gaz parfait polyatomique, il faut invoquer le théorème d'équipartition de l'énergie : chaque degré de liberté contribue pour $nRT/2$ à U .

Exemple d'application : si l'on utilise l'expression de c_v obtenue page 6, on trouve dans le cas du gaz parfait monoatomique : $c_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v = 3nR/2$; il s'agit donc d'une constante pour un gaz parfait.

Les gaz parfaits vérifient l'équation d'état

$$PV = nRT$$

Cette dernière relation est valable aussi bien pour les gaz parfaits monoatomiques que polyatomiques.

Unités de température : l'échelle absolue de température est définie par la relation $PV = nRT$. La température absolue T s'exprime en Kelvin (symbole K). Par exemple, la température du point triple de l'eau est égale à 273.15 K (cf. figure 1.2).

On définit une échelle centésimale de température par la relation $t = T - 273.15$, où T est la température absolue. t s'exprime alors en degrés Celsius (symbole °C).

Limitations du modèle

Dans un gaz parfait, on ne tient compte ni des interactions entre molécules (ces interactions sont d'autant plus importantes que la densité est élevée), ni du volume des molécules. De nombreuses équations d'état incluant ces deux corrections peuvent être proposées pour rendre compte du comportement des fluides réels, mais aucune n'est en accord quantitatif avec l'expérience à toute température et densité. Toutefois, l'équation de VAN DER WAALS a le mérite de la simplicité et décrit qualitativement l'écart par rapport au comportement des gaz parfaits : pour n moles de gaz, elle s'écrit

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

où a et b sont des constantes. Le terme an^2/V^2 traduit l'existence d'une interaction entre les molécules tandis que le terme nb , appelé covolume, provient du volume non nul occupé par celles-ci.

Exemple d'application : considérons une mole de gaz ($n = 1$) et montrons que cette équation peut se mettre sous la forme d'un développement dit du VIRIEL, c'est-à-dire

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right)$$

sous l'hypothèse que $b \ll V$. L'équation de VAN DER WAALS peut s'écrire

$$PV = RT \left(-\frac{a}{RTV} + \frac{V}{V-b} \right).$$

En effectuant un développement limité au deuxième ordre en b/V , il vient

$$\frac{V}{V-b} \simeq 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2}.$$

Ainsi,

$$PV = RT \left(1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{RTV} + \frac{b^2}{V^2} \right).$$

Les coefficients B et C du développement ont donc pour expression $B = b - a/(RT)$ et $C = b^2$. Expérimentalement on mesure pour l'argon $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mole}^{-2}$, d'où $b = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$. Assimilons le covolume au volume occupé par une mole de molécules d'argon ($b = \mathcal{N}_A v$), où v est le volume d'une molécule et \mathcal{N}_A est la constante d'AVOGADRO. En considérant que les molécules d'argon sont des sphères de rayon r , il vient $v = 4\pi r^3/3$. On en déduit un rayon r d'environ $2,4 \text{ \AA}$ ce qui constitue une approximation raisonnable de la taille moléculaire.

1.1.6 Changements d'état d'un corps pur

Notion de variance

La variance v est le nombre de variables intensives que l'expérimentateur peut fixer séparément. Pour un corps pur *unique*, $v = 3 - \varphi$ où φ est le nombre de phases en présence. Par exemple, pour $\varphi = 1$ on peut fixer indépendamment P et T . De même, $\varphi = 2 \Rightarrow v = 1$: à température donnée, il n'existe qu'une pression sous laquelle l'équilibre entre deux phases d'un corps pur peut être réalisé, et réciproquement. Enfin, lorsque les trois phases sont en présence (point triple, $v = 0$), toutes les variables intensives ont une valeur fixée ; ce n'est pas le cas pour les variables extensives puisque la quantité de matière n'est pas imposée : on peut décider d'amener un, deux ou dix litres du corps au point triple...

En général, lorsqu'on comprime un liquide *de façon isotherme*, sa pression augmente jusqu'à atteindre la pression de solidification où peuvent coexister liquide et solide. Si l'on continue de comprimer, la pression reste constante jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide ait disparu (on a en effet $v = 1$). Ensuite, la pression augmente de nouveau puisque tout le liquide s'est solidifié

($v = 2$). Ce comportement est général. Toutefois, pour quelques liquides rares dont l'eau, on peut obtenir le liquide en comprimant le solide. La figure 1.1 résume ces résultats dans une représentation (P, V) (un tel diagramme est appelé diagramme de CLAPEYRON).

C O U R S

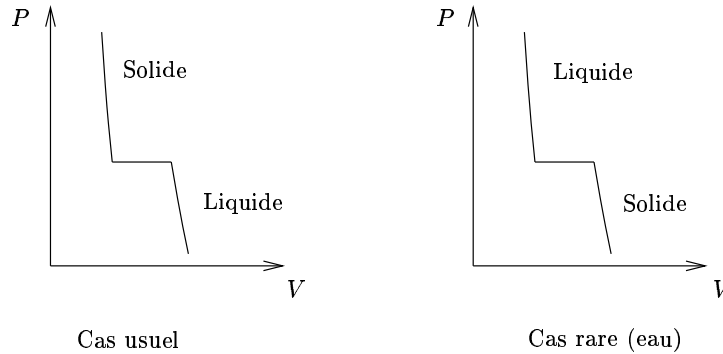


FIG. 1.1 - Diagramme de CLAPEYRON d'une compression isotherme. Palier de coexistence liquide-solide

Nomenclature

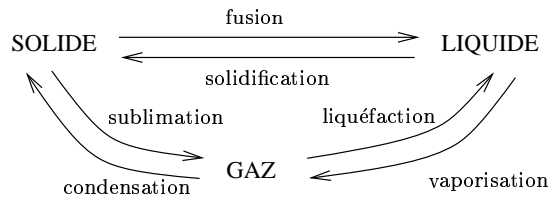


Diagramme $P-T$ d'un corps pur

On peut porter sur un même diagramme les différentes courbes de coexistence liquide/vapeur, liquide/solide, solide/vapeur (cf. figure 1.2). La pression d'équilibre liquide/vapeur d'un corps pur est appelée pression de vapeur saturante. À une température donnée, cette pression est la pression maximale que peut atteindre la vapeur et elle est indépendante de la quantité de matière présente dans chaque phase.

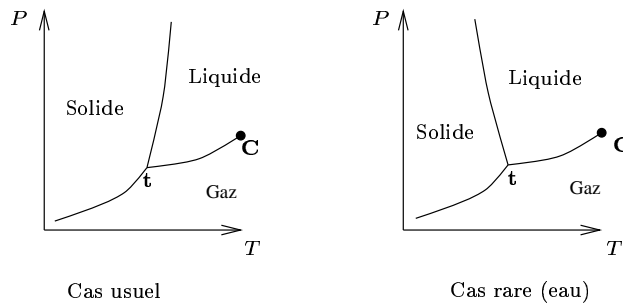


FIG. 1.2 - Diagramme P - T d'un corps pur. C est le point critique et t est le point triple.

Tout corps pur est caractérisé par l'existence d'un point critique (C sur la figure 1.2) au delà duquel la distinction entre liquide et gaz n'a pas de sens (on parle d'état fluide). Pour la plupart des corps purs, il existe un unique couple (P_t, T_t) pour lequel les états solide, liquide et gazeux peuvent coexister. Ce point est appelé point triple.

Chaleur latente de changement d'état

Pour fondre ou sublimer un solide, ou pour vaporiser un liquide, il faut fournir à l'unité de masse une quantité de chaleur L appelée **chaleur latente de changement d'état** (respectivement de fusion, sublimation, vaporisation). La transformation s'opère à pression constante et à la température d'équilibre correspondant à cette pression. Cette quantité de chaleur est égale à la variation d'enthalpie de l'unité de masse considérée :

$$\boxed{L = \Delta H} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta U = L - P\Delta V.$$

Soit $P_{eq}(T)$ la pression de coexistence entre deux états (par exemple liquide/solide) à la température T . On peut montrer la formule de CLAPEYRON

$$L = T \frac{dP_{eq}(T)}{dT} (v_2 - v_1),$$

où v_i est le volume massique de la phase $i = 1, 2$ à la température T .

1.1.7 Notions sur les phénomènes de transport : diffusion moléculaire et transfert thermique

Diffusion de particules

On appelle vecteur densité de courant de molécules le vecteur $\vec{j}(M)$ tel que le nombre δN de molécules traversant en un intervalle de temps dt une surface élémentaire dS centrée au point M et de normale \vec{n} est

$$\delta N = \vec{j}(M) \cdot \vec{n} dS dt = \vec{j} \cdot \vec{dS} dt.$$

δN est compté positivement si les particules traversent dans le sens de la normale et négativement sinon. En l'absence d'un mécanisme de création ou disparition de particules, l'équation locale de conservation de la matière (appelée aussi équation de continuité) s'écrit

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0,$$

où $\rho(M)$ est la densité volumique de molécules (voir également les rappels de mécanique des fluides).

Dans un fluide animé d'un mouvement macroscopique, la relation entre $\vec{j}(M)$ et $\vec{v}(M)$ la vitesse locale du fluide est $\vec{j} = \rho \vec{v}$. Ainsi, $\vec{j} = \vec{0}$ dans un fluide macroscopiquement au repos, situation à laquelle nous nous restreindrons dans ce qui suit. Même si le fluide est globalement au repos, on peut s'intéresser au mouvement de particules marquées, ou au mouvement de molécules de colorant (par exemple de l'encre dans de l'eau). Soit $\rho^*(M)$ la densité volumique des particules marquées ou du colorant. La loi de FICK est une relation approchée et phénoménologique qui régit le processus de diffusion moléculaire :

$$\vec{j}(M) = -D \overrightarrow{\operatorname{grad}} \rho^*,$$

où D est le coefficient de diffusion des molécules en question dans le fluide ($D > 0$). Le signe $-$ traduit la tendance qu'ont les particules à migrer des régions « riches » (ρ^* élevé) vers les régions « pauvres ». Dans le cas où l'on s'intéresse au mouvement d'un fluide dans lui-même, on parle d'autodiffusion.

En considérant que le coefficient de diffusion D ne dépend pas de la position M , l'équation de conservation de la matière s'écrit

$$\frac{\partial \rho^*}{\partial t} = D \Delta \rho^*,$$

où Δ désigne l'opérateur laplacien. Cette équation est l'équation de la diffusion.

Conduction de la chaleur

On définit un vecteur densité de flux de chaleur $\vec{j}_Q(M)$, tel que la quantité de chaleur traversant en un intervalle de temps dt une surface dS , centrée au point M , de normale \vec{n} , dans le sens de \vec{n} , se mette sous la forme

$$\delta Q = \vec{j}_Q \cdot \vec{n} dS dt = \vec{j}_Q \cdot \overrightarrow{dS} dt.$$

En l'absence de transfert macroscopique de matière, le phénomène de conduction thermique est bien décrit par la loi approchée phénoménologique de FOURIER

$$\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\operatorname{grad}} T,$$

où λ est la conductibilité thermique du milieu ($\lambda > 0$).

En l'absence d'un mécanisme de dégagement de chaleur (par effet JOULE par exemple), l'équation de conservation de l'énergie s'écrit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T,$$

où ρ est la masse volumique du matériau et c sa capacité calorifique massique. Cette équation est appelée équation de la chaleur. Elle est formellement identique à l'équation de la diffusion.

Remarque : les lois de FICK et de FOURIER sont analogues et rappellent la loi d'OHM locale liant le champ électrique et le vecteur densité de courant de charge \vec{j} :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \overrightarrow{\text{grad}} V,$$

où σ est la conductivité électrique qui joue le même rôle pour la conduction électrique que D pour la diffusion moléculaire, ou que λ pour la conduction de la chaleur.

1.2 Exercices

1.2.1 Autour de l'inégalité de Carnot-Clausius

Durée 10 min

Soit un ensemble constitué d'un système et de deux sources de chaleur (thermostats), où les sources n'échangent d'énergie qu'avec le système qui est supposé décrire un cycle. Soient Q_1 et Q_2 les quantités de chaleur cédées au système par les sources de températures T_1 et T_2 . Montrer que :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

où l'inégalité devient une égalité dans le cas d'un cycle réversible.

Solution

Une première tentative : considérons dans un premier temps le système qui peut être du gaz. Supposons que lorsque celui-ci reçoit la quantité de chaleur Q_i , il soit à la température de la source avec laquelle il est en contact, c'est-à-dire T_i . Sa variation d'entropie globale s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{système}} &= \Delta_e S + \Delta_i S \\ &= \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \Delta_i S, \end{aligned}$$

où le terme de création d'entropie est de signe positif, nul dans le cas d'un cycle réversible. Par ailleurs, le système décrit un cycle : on a donc

$$\Delta S_{\text{système}} = 0.$$

Ainsi,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = -\Delta_i S \leq 0,$$

qui est bien l'inégalité souhaitée. Toutefois, pour l'établir, nous avons dû faire des hypothèses restrictives qui ne sont pas nécessaires. Il se peut par exemple que la température du système ne soit pas égale à la température de la source lors du transfert de chaleur. Il se peut même que la température du système ne soit pas définie. Cette difficulté peut être levée en raisonnant sur les sources dont l'état est connu, plutôt que sur le système.

Une seconde tentative : puisque l'entropie est une fonction extensive et que le système décrit un cycle,

$$\Delta S_{\text{ensemble}} = \underbrace{\Delta S_{\text{système}}}_{=0} + \Delta S_{\text{sources}} = \Delta S_{\text{sources}}.$$

Exprimons la variation d'entropie des sources. Celles-ci cèdent les quantités de chaleur Q_i ; elles reçoivent donc $-Q_i$:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sources}} &= (\Delta S_i)_{\text{sources}} + (\Delta S_e)_{\text{sources}} \\ &= -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2},\end{aligned}$$

car les thermostats sont des systèmes idéaux qui ne sont le siège d'aucune irréversibilité. Enfin,

$$\Delta S_{\text{ensemble}} = (\Delta S_i)_{\text{ensemble}} = (\Delta S_i)_{\text{système}},$$

d'où

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = -(\Delta S_i)_{\text{système}} \leq 0.$$

Il apparaît que l'inégalité de CARNOT-CLAUSIUS est valable même si la température du système n'est pas définie.

Si le système ne décrit pas un cycle mais évolue d'un état i à un état f , les considérations précédentes permettent d'établir :

$$S_f - S_i \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}.$$

Notons enfin que le résultat se généralise à un nombre arbitraire de sources :

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq S_f - S_i.$$

1.2.2 Machine frigorifique tritherme

Durée 10 min

Considérons un système fermé Σ décrivant un cycle sans travail et recevant des transferts thermiques Q_1 , Q_2 et Q_3 en provenance de trois sources. Ces sources sont à des températures T_3 (source froide), T_2 (source intermédiaire), T_1 (source chaude) et l'on a :

$$T_3 < T_2 < T_1.$$

Le système est conçu pour prélever une quantité de chaleur $Q_3 > 0$ à la source froide. L'efficacité thermodynamique du cycle est définie par : $e = Q_3/Q_1$. Montrer que $Q_1 > 0$ et que l'efficacité est inférieure à une valeur limite e_c , atteinte pour un fonctionnement réversible.

Solution

Appliquons le premier principe de la thermodynamique à Σ .

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 + Q_3.$$

Σ décrit un cycle, ce qui signifie qu'il se trouve à l'issue de la transformation dans le même état qu'auparavant. L'énergie interne U étant une fonction d'état, on peut écrire :

$$\Delta U = 0.$$

Par ailleurs, le cycle est supposé sans travail, d'où $W = 0$ et par conséquent :

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0.$$

L'inégalité de CARNOT-CLAUSIUS permet de traduire le second principe selon :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leq 0,$$

avec égalité lorsque le cycle est réversible. En remplaçant Q_2 par sa valeur $-Q_1 - Q_3$ dans l'inégalité, il vient :

$$Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leq Q_3 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right),$$

c'est-à-dire :

$$Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq Q_3 \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Compte tenu de

$$\frac{1}{T_2} > \frac{1}{T_1} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_3} > \frac{1}{T_2},$$

nous pouvons affirmer que Q_1 est du signe de Q_3 et donc :

$$\boxed{Q_1 > 0}.$$

De plus,

$$0 < e = \frac{Q_3}{Q_1} \leq \frac{1/T_2 - 1/T_1}{1/T_3 - 1/T_2} = e_c.$$

Par conséquent, l'efficacité thermodynamique est majorée par e_c , avec :

$$\boxed{e_c = \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \frac{T_3}{T_2 - T_3}}.$$

Sous cette forme, il apparaît que le rendement maximal s'exprime comme le produit du rendement r_{12} d'un moteur ditherme fonctionnant entre deux sources aux températures T_1 et T_2 et de l'efficacité e_{23} d'un réfrigérateur ditherme fonctionnant entre deux sources aux températures T_2 et T_3 :

$$e_c = r_{12} e_{23} \quad \text{avec} \quad r_{12} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{et} \quad e_{23} = \frac{T_3}{T_2 - T_3}.$$

Lorsque le cycle est réversible, le rendement e prend la valeur maximale autorisée par le second principe : e_c .

1.2.3 Loi de Laplace

Durée 15 min

On considère N moles de gaz parfait monoatomique à la température T_0 contenues dans une enceinte de volume V_0 . La pression est notée P et l'énergie interne U . On rappelle que

$$U = \frac{3}{2}NRT.$$

Le gaz subit une transformation adiabatique et mécaniquement réversible qui le comprime dans un volume V_1 , la pression variant de P_0 à P_1 . Montrer que

$$P_0 (V_0)^\gamma = P_1 (V_1)^\gamma$$

et préciser γ .

Solution

Au cours d'une variation élémentaire de volume, le travail de la force de pression est

$$\delta W = -P_{\text{opérateur}} dV.$$

Puisque la transformation est supposée mécaniquement réversible, la pression $P_{\text{opérateur}}$ exercée par l'opérateur qui effectue la compression ou la détente est égale à la pression P du gaz d'où

$$\delta W = -P dV.$$

Écrivons le premier principe :

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

La transformation étant adiabatique, on a $\delta Q = 0$ soit

$$dU = \delta W = -P dV.$$

Par ailleurs, l'équation d'état du gaz parfait s'écrit $PV = NRT$. On en déduit $U = 3PV/2$ et le premier principe se réécrit

$$\begin{aligned} d\left(\frac{3}{2}PV\right) &= -P dV \\ \Leftrightarrow \frac{3}{2}P dV + \frac{3}{2}V dP &= -P dV. \end{aligned}$$

Ainsi,

$$\frac{5}{3} \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P},$$

qui s'intègre pour donner

$$\frac{5}{3} \ln V = -\ln P + C^{\text{te}}$$

$$\Leftrightarrow \ln(PV^{5/3}) = C^{\text{te}}.$$

Par conséquent, tout au long d'une transformation adiabatique et mécaniquement réversible, P et V sont reliés par la loi de LAPLACE

$$\boxed{PV^{5/3} = C^{\text{te}}}.$$

En particulier, $P_0 V_0^{5/3} = P_1 V_1^{5/3}$.

1.2.4 Vers les très basses températures...

Université Joseph FOURIER, Grenoble

Durée 15 min

Attention : cet exercice nécessite la connaissance de la notion de moment magnétique (voir les rappels de cours de magnétostatique).

Un système est formé de N aimants élémentaires de moment $\vec{\mu}$, placés dans un champ magnétique \vec{B} . Dans un domaine de température et de champ pour lequel $\mu B / (kT) \ll 1$, l'équation d'état du système est :

$$\vec{M} = \frac{N \mu^2 \vec{B}}{kT},$$

où \vec{M} est le moment magnétique total du système, k la constante de BOLTZMANN et T la température absolue.

1. Préciser le caractère intensif ou extensif de chacune des variables thermodynamiques.
2. Lorsqu'on augmente le champ de la quantité $d\vec{B}$, on admet que l'on fournit au système un travail

$$\delta W = -\vec{M} \cdot d\vec{B}.$$

Sachant que l'énergie interne du système est $U = -\vec{M} \cdot \vec{B}$ à une constante près, montrer que l'entropie du système a pour expression :

$$S = -\frac{N \mu^2 B^2}{2kT^2} + C^{\text{te}}.$$

3. Que se passe-t-il si l'on fait tendre \vec{B} vers zéro de façon adiabatique et réversible?
4. Calculer la capacité calorifique du système à champ magnétique constant.

Solution

1. Les grandeurs $\vec{\mu}$, \vec{B} et T sont intensives et N est extensive ; aussi, \vec{M} est une variable extensive.

2. Considérons un chemin isotherme réversible sur lequel on augmente le champ magnétique de $d\vec{B}$ et appliquons le premier principe au système d'aimants :

$$dU = \delta W + \delta Q = -\vec{M} \cdot d\vec{B} + T dS.$$

Tenant compte de $U = -\vec{M} \cdot \vec{B}$, il vient :

$$T dS = -\vec{B} \cdot d\vec{M} = -\frac{N\mu^2}{kT} \vec{B} \cdot d\vec{B}.$$

Par ailleurs,

$$d(B^2) = d(\vec{B} \cdot \vec{B}) \quad \text{d'où} \quad \vec{B} \cdot d\vec{B} = B dB.$$

Ainsi,

$$T dS = -\frac{N\mu^2}{kT} B dB,$$

qui s'intègre pour donner :

$$\boxed{S = -\frac{N\mu^2 B^2}{2kT^2} + C^{\text{te}}}.$$

3. Lorsque B tend vers zéro de façon adiabatique et réversible, on a $\delta Q = 0$ à chaque étape et la transformation est isentropique. Le quotient B/T doit donc rester constant ce qui implique que le système se refroidit. Ce procédé de désaimantation adiabatique est un moyen classique d'obtenir de basses températures. En aimantant une substance « paramagnétique », dans un champ de quelques teslas, on peut porter ensuite, par désaimantation, sa température à quelques millikelvins. Il faut toutefois partir d'une température relativement basse : lors de la phase d'aimantation, la température de la substance est maintenue autour de 1 K, à l'aide d'un bain d'hélium-4 pompé.

4. Par définition, la capacité calorifique de la substance à champ constant est :

$$C_B = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_B.$$

Dans le cas qui nous intéresse :

$$U = -\frac{N\mu^2 B^2}{kT},$$

en vertu de quoi :

$$\boxed{C_B = \frac{N\mu^2 B^2}{kT^2}}.$$

1.2.5 Ébullition de l'eau en altitude

Université Paul SABATIER, Toulouse

Durée 45 min

1. Écrire la formule de CLAPEYRON relative à la chaleur latente de vaporisation L_m d'une mole d'eau à la température T . Donner une forme approchée de cette expression en tenant compte du fait que le volume molaire d'eau liquide est négligeable devant le volume molaire de la vapeur d'eau.
2. Exprimer la pente dP/dT de la courbe d'ébullition en fonction de P , T , L_m , et de la constante R des gaz parfaits en supposant que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait.
3. En déduire $\ln P$ en fonction de T , à une constante additive près, en supposant L_m constante dans le domaine des températures envisagé. On déterminera la constante additive en imposant que la température d'ébullition de l'eau est T_e à la pression atmosphérique normale P_0 .
4. On admet que la pression atmosphérique varie avec l'altitude z selon la loi :

$$P = P_0 \exp \left\{ -\frac{Mgz}{RT_0} \right\}$$

où P_0 est la pression atmosphérique au niveau de la mer ($z = 0$), T_0 la température moyenne des basses couches de l'atmosphère, M la masse molaire de l'air et g l'accélération due à la pesanteur. Calculer la température d'ébullition de l'eau à l'altitude z .

5. Application numérique: déterminer la température d'ébullition de l'eau au sommet du pic d'Aneto dans les Pyrénées ($z = 3400 \text{ m}$). La comparer à la température d'ébullition de l'eau au niveau de la mer. Les températures seront exprimées en $^\circ \text{C}$. On donne :

accélération due à la pesanteur :	$g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$
température de l'atmosphère :	$T_0 = 273 \text{ K}$
masse molaire de l'air :	$M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$
température d'ébullition normale de l'eau :	$T_e = 373 \text{ K}$
chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau :	$L_m = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$

EXERCICES

Solution

1. Notons v_g et v_ℓ les volumes molaires respectifs des phases gazeuse et liquide. La chaleur latente de vaporisation L_m , relative à une mole de corps pur, s'exprime suivant la relation de CLAPEYRON par :

$$L_m = T \frac{dP}{dT} (v_g - v_\ell)$$

Si l'on tient compte de $v_\ell \ll v_g$, la formule précédente devient :

$$L_m \simeq T \frac{dP}{dT} v_g.$$

Il s'agit de la chaleur libérée par une mole d'eau passant de l'état vapeur à l'état liquide.

2. La phase gazeuse est supposée se comporter comme un gaz parfait, ce qui est raisonnable compte tenu de la très faible densité de la vapeur. Celle-ci obéit donc à l'équation d'état :

$$P v_g = R T$$

en conséquence de quoi

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{P L_m}{R T^2}}.$$

3. Dans le domaine de température qui nous intéresse, la chaleur latente de vaporisation de l'eau est supposée constante. Il nous faut donc intégrer la relation :

$$\frac{dP}{P} = \frac{L_m}{R} \frac{dT}{T^2},$$

On obtient alors :

$$\ln P = C^{\text{te}} - \frac{L_m}{R T}.$$

La constante est déterminée par : $P(T_e) = P_0$. Il s'ensuit que :

$$\boxed{\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{L_m}{R} \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T} \right)}.$$

4. Admettons que la pression atmosphérique varie avec l'altitude selon la loi :

$$P = P_0 \exp \left\{ -\frac{Mgz}{RT_0} \right\}.$$

À l'aide du résultat de la question 3. nous en déduisons :

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -\frac{Mgz}{RT_0} = \frac{L_m}{R} \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T(z)} \right)$$

Ainsi, la température d'ébullition de l'eau à l'altitude z est donnée par :

$$\boxed{T(z) = \frac{T_e}{1 + MgzT_e/(L_m T_0)}}.$$

On retrouve bien qu'en $z = 0$, l'eau bout à la température T_e .

Remarque : essayons de justifier la loi de variation exponentielle pour la pression. Considérons pour cela un gaz parfait de température T_0 homogène et

soumis à un champ de pesanteur. Sur une hauteur dz , la pression chute d'une quantité donnée par la loi fondamentale de l'hydrostatique

$$\rho \vec{g} = \overrightarrow{\text{grad}} p$$

ce qui conduit, en orientant l'axe Oz dans le sens vertical ascendant, à :

$$dP = -\rho g dz,$$

où ρ est la densité de masse du gaz, qui dépend de z . Nous avons supposé avoir affaire à un gaz parfait ce qui permet d'écrire

$$P(z) = \frac{\rho(z)}{M} RT_0.$$

On en déduit :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0} dz,$$

expression qui s'intègre en :

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right).$$

Nous venons là de décrire un modèle simple d'atmosphère isotherme.

5. Application Numérique :

$$T(\text{Pic d'Aneto}) = 361 \text{ K} = 88 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Avec les hypothèses faites (assez réalistes), l'eau bout au pic d'Aneto à une température de $12 \text{ }^\circ\text{C}$ inférieure à sa température d'ébullition au niveau de la mer. La pression est plus faible en altitude où l'eau bout plus facilement.

Complément : on peut retrouver la loi de variation exponentielle proposée pour la pression à la question 4. en faisant appel à la notion de potentiel chimique. Pour un gaz parfait homogène, le potentiel chimique a pour expression :

$$\mu^0 = RT (\ln P + C^{\text{te}}).$$

Il représente l'énergie à dépenser pour accroître d'une unité le nombre de moles constituant le gaz. Lorsque le gaz est soumis à la pesanteur, il devient inhomogène et chaque molécule a une énergie potentielle de pesanteur :

$$E_p = mgz,$$

soit une énergie potentielle de pesanteur égale à Mgz pour une mole de gaz. Le potentiel chimique généralisé devient :

$$\mu(z) = \mu^0 + Mgz = RT (\ln P + C^{\text{te}}) + Mgz.$$

Une tranche de gaz d'épaisseur dz centrée à l'altitude z et de potentiel chimique généralisé $\mu(z)$ est en équilibre thermodynamique avec la tranche qui se trouve

au dessus d'elle et dont le potentiel est $\mu(z + dz)$. La condition d'équilibre se traduit par l'égalité des potentiels (de même qu'en chimie, la condition de coexistence d'un corps présent dans deux phases différentes implique l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases):

$$\mu(z + dz) = \mu(z) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \mu}{\partial z} = 0.$$

Ainsi μ ne dépend pas de l'altitude z . On en déduit :

$$\ln P(z) = -\frac{Mgz}{RT} + C^{\text{te}}$$

c'est-à-dire :

$$P(z) = P_0 \exp \left[-\frac{Mgz}{RT} \right].$$

On reconnaît là une forme particulière de la loi de MAXWELL-BOLTZMANN qui stipule que la probabilité de trouver une mole de particules dans un état donné (l'état est ici défini par son altitude z) est proportionnelle à l'exponentielle du rapport de l'énergie potentielle des particules (ici Mgz) sur l'énergie d'agitation thermique qui vaut RT pour une mole à la température T .

1.2.6 Surfusion de l'eau

Durée 10 min

Sous la pression normale, le point de fusion de l'eau se situe à 0°C . Néanmoins, pour de petits volumes, on peut observer l'eau à l'état liquide pour des températures inférieures à 0°C . Ce phénomène de retard à la solidification est appelé surfusion et ne peut se manifester qu'en l'absence d'impuretés et de « turbulence ».

Dans ces conditions, proposez une explication pour l'observation suivante : lorsqu'un verre d'eau froide et un verre d'eau chaude sont placés dans un réfrigérateur, les cristaux de glace apparaissent d'abord dans le verre d'eau chaude.

Solution

Dans le verre d'eau froide, la température est homogène et le phénomène de surfusion peut se manifester. L'eau reste liquide pour des températures inférieures à 0°C . En revanche, dans le verre d'eau chaude, il existe un gradient de température entre la périphérie qui se refroidit et le centre de température plus élevée. Cette différence de température crée des mouvements de fluide (turbulences) qui empêchent la surfusion : on observe des cristaux se former sur les bords du verre. Ainsi, les premiers cristaux apparaissent d'abord dans le verre d'eau chaude. En prenant suffisamment de précautions (eau pure, absence de perturbations mécaniques...) le verre d'eau froide peut rester surfondu pour des températures voisines de -10°C .

1.2.7 Formes différentielles totales

Durée 15 min

Les formes différentielles $\delta\omega$ suivantes sont-elles totales? Si oui, indiquer l'ensemble des fonctions g vérifiant $dg = \delta\omega$.

- a) $\delta\omega = x dx + 3y dy$
- b) $\delta\omega = y dx - x dy$
- c) $\delta\omega = y^2 dx + (2xy + y) dy$.

Solution

Pour des fonctions $A(x, y)$ et $B(x, y)$ de classe \mathcal{C}^1 , une condition nécessaire et suffisante pour que la forme différentielle $\delta\omega = A(x, y) dx + B(x, y) dy$ soit totale est (consulter aussi les rappels mathématiques)

$$\left. \frac{\partial A}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial B}{\partial x} \right|_y.$$

a) Dans le cas $A(x, y) = x$ et $B(x, y) = 3y$, on a

$$\left. \frac{\partial A}{\partial y} \right|_x = 0 = \left. \frac{\partial B}{\partial x} \right|_y.$$

$\delta\omega$ est donc une forme différentielle totale : il existe des fonctions g qui vérifient $dg = \delta\omega$.

$$\delta\omega = x dx + 3y dy = \frac{1}{2}d(x^2) + \frac{3}{2}d(y^2) = d\left(\frac{x^2}{2} + \frac{3y^2}{2}\right).$$

Les fonctions cherchées diffèrent d'une constante et s'écrivent

$$g(x, y) = \frac{x^2}{2} + \frac{3y^2}{2} + C^{\text{te}}.$$

b)

$$\left. \frac{\partial y}{\partial y} \right|_x = 1 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial(-x)}{\partial x} \right|_y = -1.$$

$\delta\omega$ n'est donc pas une forme différentielle totale.

c)

$$\left. \frac{\partial(y^2)}{\partial y} \right|_x = 2y = \left. \frac{\partial(2xy + y)}{\partial x} \right|_y.$$

La forme différentielle $\delta\omega$ est totale. Il existe donc g telle que $dg = \delta\omega$ soit

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x dy &= y^2 dx + (2xy + y) dy \\ \Leftrightarrow \frac{\partial g}{\partial x} \Big|_y &= y^2 \quad (1) \quad \text{et} \quad \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x = 2xy + y \quad (2). \end{aligned}$$

L'égalité (1) s'intègre pour donner

$$g(x, y) = y^2 x + f(y).$$

L'égalité (2) donne alors

$$2xy + \frac{df}{dy} = 2xy + y \implies f(y) = \frac{y^2}{2} + C^{\text{te}}.$$

Par conséquent, les solutions de $dg = \delta\omega$ s'écrivent

$$g(x, y) = y^2 x + \frac{y^2}{2} + C^{\text{te}}.$$

1.3 Problèmes

1.3.1 Étude d'un lac gelé en formation

Université de Paris VI
Durée 2 h

On se propose de modéliser la croissance d'une couche de glace à la surface d'un lac gelé.

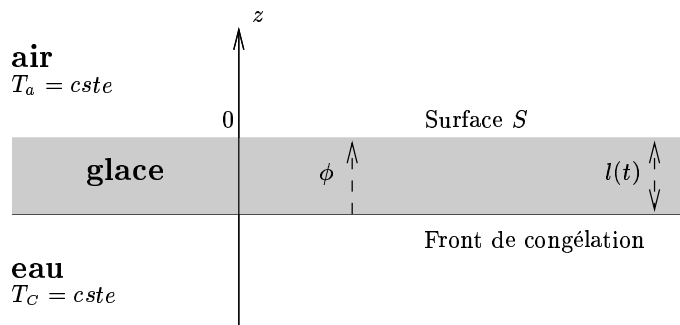


FIG. 1.3 - Schéma descriptif du lac et des grandeurs associées.

PROBLÈMES

L'eau du lac est supposée à la température constante T_C (température de congélation), et est recouverte d'une couche de glace d'épaisseur $l(t)$, la glace occupant la région $-l(t) < z < 0$. Le temps est noté t .

L'air, au dessus de la glace, est à la température T_a constante. On notera que la température T_a de l'air est inférieure à la température T_C de l'eau.

La chaleur produite par la solidification de l'eau à l'interface eau-glace est conduite jusqu'à la surface S (voir la figure) où elle est libérée dans l'air.

La température de la glace vaut T_C en $z = -l(t)$ et vaut $T_S(t)$ pour $z = 0$. Cette température $T_S(t)$ dépend du temps t et est différente en général de la température T_a de l'air. Entre la glace et l'air, il existe des échanges de type convectif, et le contact, non parfait, est modélisé par la donnée d'un coefficient d'échange h (on ne confondra pas avec le coefficient calorimétrique).

On admet que dans la couche de glace, la température T ne dépend que de t et de z . De plus, on adopte l'hypothèse dite de « quasi-stationnarité », c'est-à-dire que l'on néglige les variations de T avec le temps devant ses variations spatiales : autrement dit, l'équation pour la température $T(z, t)$ s'écrit (voir la partir relative à la conduction de la chaleur dans la section 1.1.7 des rappels de cours de thermodynamique) :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0.$$

Le but de ce problème est de déterminer $l(t)$ et $T_S(t)$.

Données :

ρ_g , masse volumique de la glace,

λ_g , conductivité thermique de la glace,

L_g , chaleur latente de la glace,

h , coefficient d'échange air-glace défini par la relation

$$\vec{q} \cdot \vec{z} = h(T_S(t) - T_a).$$

$$\begin{aligned} \rho_g &= 900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, & \lambda_g &= 2,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ L_g &= 3,3 \cdot 10^5 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}, & h &= 50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \\ T_C &= 273 \text{ K}, & T_a &= 253 \text{ K}. \end{aligned}$$

Partie I :

1. Sachant que la chaleur produite par la solidification de l'unité de masse de glace est égale à L_g (chaleur latente), justifier que :

$$\phi = \rho_g \frac{dl}{dt} L_g$$

où ϕ est le flux thermique au sein de la glace, à travers l'unité d'aire, dans la direction \vec{z} .

On utilisera cette relation dans la suite, même si elle n'a pas été démontrée.

2. Déterminer la température T au sein de la glace en fonction de ϕ , λ_g , T_C , l et z .
3. Écrire la condition aux limites en $z = 0$.

Partie II :

1. Dédire des questions I.1. et I.2. une équation liant l , dl/dt , λ_g , ρ_g , L_g , T_C et T_S .
2. Établir pour T_S , à partir des questions I.2. et I.3., l'expression

$$T_S = \frac{hlT_a + \lambda_g T_C}{hl + \lambda_g}.$$

3. Dédire des deux questions précédentes une équation différentielle pour $l(t)$ faisant intervenir les deux quantités constantes l_0 et τ définies par

$$l_0 = \frac{\lambda_g}{h} \quad , \quad \tau = \frac{\lambda_g \rho_g L_g}{2h^2(T_C - T_a)}.$$

Quelles sont les dimensions de l_0 et τ ?
 Résoudre l'équation différentielle pour $l(t)$ sachant que $l(0) = 0$.
 Construire le graphe de $l(t)$.

4. Donner l'expression de $T_S(t)$.
 Tracer le graphe de $T_S(t) - T_a$.

Partie III :

1. Donner les valeurs numériques de l_0 et τ .
 Donner la valeur numérique du temps t_1 nécessaire à la formation du premier centimètre de glace.
 Calculer le temps t_2 au bout duquel $T_S(t)$ ne diffère plus que de 1K de sa valeur limite quand t tend vers l'infini.
 Donner l'épaisseur de glace $l(t_2)$ correspondante.

PROBLÈMES

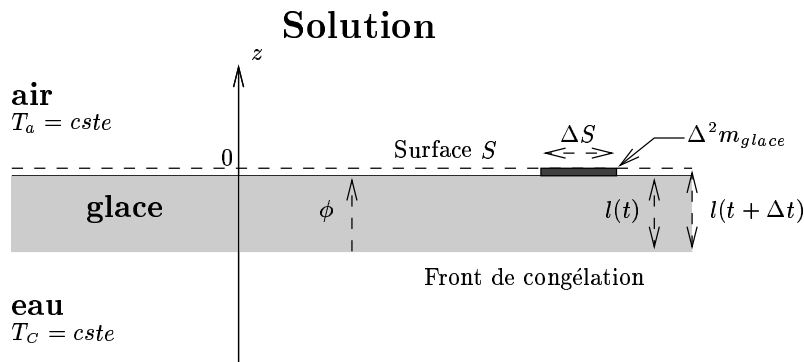


FIG. 1.4 - Évolution de la couche de glace en Δt .

I.1. Considérons un élément ΔS du front de congélation (la notation S est ici relative à une surface, pas à une entropie!). Pendant un intervalle de temps Δt , la masse de glace formée au niveau de cet élément d'aire a pour expression

$$\begin{aligned}\Delta^2 m_{\text{glace}} &= \rho_g (l(t + \Delta t) - l(t)) \Delta S \\ &= \rho_g \frac{dl(t)}{dt} \Delta t \Delta S.\end{aligned}$$

Par définition, la chaleur libérée par cette solidification est donnée par la formule

$$\Delta^2 Q = L_g \Delta^2 m_{\text{glace}}.$$

Le flux thermique ϕ dans la direction \vec{z} , dont l'expression en fonction de la quantité de chaleur dégagée est

$$\phi = \frac{\Delta^2 Q}{\Delta S \Delta t}$$

est bien égal, dans ces conditions, à la quantité donnée dans l'énoncé :

$$\boxed{\phi = \rho_g \frac{dl}{dt} L_g.}$$

I.2. Dans l'approximation de quasi-stationnarité, l'équation de la chaleur se réduit à tout instant à

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial T}{\partial z} = K^{\text{te}}(t).$$

Or, le gradient de la température est lié au flux de chaleur par la loi de FOURIER :

$$\vec{q} = -\lambda_g \vec{\nabla} T$$

soit, comme ϕ est la composante de \vec{q} suivant \vec{z}

$$\begin{aligned}K^{\text{te}}(t) &= \frac{\partial T}{\partial z} \\ &= -\frac{\phi}{\lambda_g}.\end{aligned}$$

Au moyen d'une nouvelle intégration par rapport à z , on obtient $T(z, t) = -(\phi/\lambda_g)z + C^{\text{te}}(t)$. Pour déterminer cette nouvelle constante d'intégration, il nous faut regarder les conditions aux limites associées au problème, c'est-à-dire la valeur que prend T à chacune des extrémités de la couche de glace :

$$\begin{cases} T(0, t) = T_s(t) \\ T(-l, t) = T_c. \end{cases}$$

La condition en $z = -l$ permet de relier la valeur de la constante aux éléments mentionnés dans l'énoncé, ce qui permet d'exprimer le profil de température sous la forme :

$$\boxed{T(z, t) = T_c - \frac{\phi}{\lambda_g} (z + l(t)).}$$

I.3. En $z = 0$, le contact est, comme l'a expliqué l'énoncé dans sa partie introductive, imparfait. Cela se traduit par la donnée d'un coefficient d'échange h que l'on a défini par

$$\vec{q} \cdot \vec{z}|_{z=0} = h(T_s - T_a).$$

Nous savons de plus que le processus se déroule de manière quasi-stationnaire, ce qui implique que le flux de chaleur vertical ϕ est constant sur l'épaisseur de la couche de glace, et donc aussi au niveau de la surface S de contact avec l'air

$$\vec{q} \cdot \vec{z}|_{z=0} = \phi.$$

Finalement, on trouve par combinaison de ces deux expressions la condition en $z = 0$

$$\boxed{\phi = h(T_s - T_a)}.$$

II.1. En suivant les directives du texte, on remplace ϕ dans la formule de la température trouvée à la question I.2. par son expression trouvée en I.1. En évaluant la relation ainsi obtenue pour $z = 0$ il vient :

$$\boxed{T_s(t) = T_c - \left(\frac{\rho_g L_g}{\lambda_g}\right) \left(l \frac{dl}{dt}\right)}.$$

II.2. En effectuant exactement les mêmes opérations mais en utilisant cette fois comme expression pour ϕ , non plus le résultat de I.1., mais celui de I.2., on obtient une nouvelle expression de T_s

$$T_s = T_c - \frac{h(T_s - T_a)l}{\lambda_g} \quad \Leftrightarrow \quad T_s(\lambda_g + hl) = \lambda_g T_c + hlT_a$$

que l'on peut réécrire

$$\boxed{T_s(t) = \frac{hlT_a + \lambda_g T_c}{\lambda_g + hl}}.$$

II.3. À partir des données de l'énoncé, il apparaît que

$$\boxed{l_0 = \frac{\lambda_g}{h} \text{ est homogène à une longueur}}.$$

Par conséquent, les deux termes qui apparaissent au dénominateur de l'équation précédente (λ_g et hl), sont de même dimension, comme il se doit... De même,

$$\boxed{\tau \text{ est homogène à un temps}}.$$

Pour résoudre l'équation de $l(t)$ on combine tout d'abord les résultats obtenus aux deux premières questions de cette partie, combinaison de laquelle ressort

$$T_c - \left(\frac{\rho_g L_g}{\lambda_g}\right) l \frac{dl}{dt} = \frac{T_a + (l_0/l)T_c}{1 + (l_0/l)}$$

$$T_c - \left(\frac{\rho_g L_g}{\lambda_g}\right) l_0^2 \left(\frac{l}{l_0}\right) \frac{d(l/l_0)}{dt} = \frac{T_a + (l_0/l)T_c}{1 + (l_0/l)}.$$

On cherche alors à réarranger le tout en faisant apparaître les longueurs et temps caractéristiques introduits par l'énoncé, ce qui débouche sur l'équation différentielle suivante :

$$\frac{2\tau}{l_0} \frac{dl}{dt} = \frac{1}{1 + l/l_0}.$$

Pour la résoudre de la manière la plus simple possible, définissons les grandeurs sans dimension

$$L = \frac{l}{l_0} \quad \text{et} \quad T = \frac{t}{\tau}.$$

On se ramène ainsi à la résolution de

$$2 \frac{dL}{dT} = \frac{1}{1 + L},$$

ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} 2(1 + L) dL &= dT \\ (1 + L)^2 &= T + C^{\text{te}}. \end{aligned}$$

Enfin, la condition initiale sur l se transpose à L pour donner

$$L(T = 0) = 0 \quad \Rightarrow \quad (1 + L)^2 = T + 1$$

ce qui, en revenant aux variables dimensionnées, donne pour l'épaisseur de glace du lac

$$l(t) = l_0 \left(\sqrt{1 + \frac{t}{\tau}} - 1 \right).$$

L'allure du graphe correspondant est représentée sur la figure 1.5.

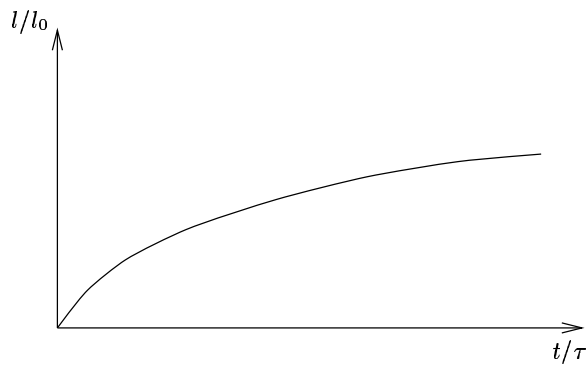


FIG. 1.5 - Évolution de l'épaisseur de glace en fonction du temps.

II.4. Pour trouver la relation donnant la température de la glace en surface, repartons du résultat de la question II.2., en y reportant la loi de variation de l en fonction du temps. On obtient

$$\begin{aligned} T_s &= \frac{hlT_a + \lambda_g T_c}{\lambda_g + hl} \\ &= T_a + \frac{l_0}{l + l_0} (T_c - T_a), \end{aligned}$$

ce qui donne finalement

$$T_s(t) = T_a + \frac{T_c - T_a}{\sqrt{1 + t/\tau}}$$

À titre de vérification, on peut remarquer que cette formule se comporte dans les deux limites temps courts et temps longs, conformément à l'intuition. En effet, pour $t = 0$, T_s est égale à la température de l'eau avec laquelle le contact thermique a été supposé parfait, alors que pour $t \rightarrow +\infty$, cette même température de surface tend à s'équilibrer avec celle de l'air qui est à son contact. Cette décroissance vers la limite T_a se fait là encore suivant une loi en racine carrée ce qui nous donne l'allure suivante :

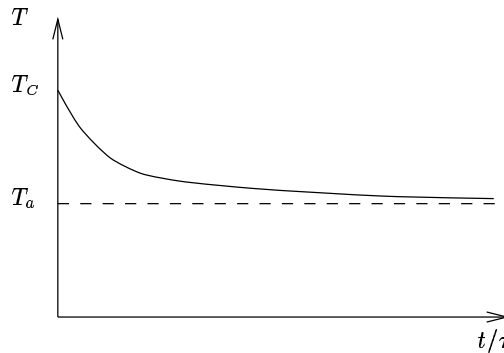


FIG. 1.6 - Évolution de la température T_s en fonction du temps.

III.1. Terminons en donnant quelques applications numériques. Des données de l'énoncé, se déduisent les valeurs de l_0 et τ :

$$l_0 = 4,2 \text{ cm} \quad \text{et} \quad \tau = 1 \text{ h } 44 \text{ min}.$$

Le temps t_1 au bout duquel un centimètre de glace aura été formé est défini par $l(t_1) = 0,01$ ce qui donne, en reportant dans l'expression générale de $l(t)$

$$t_1 = 55 \text{ min}.$$

Enfin, pour que la température de surface de la glace ne diffère plus que de 1 degré de celle de l'air, $T_s(t_2) - T_a = 1$; il faut patienter pendant

$$t_2 = 29 \text{ jours},$$

et l'épaisseur de la glace est alors

$$l(t_2) = 80 \text{ cm}.$$

1.3.2 La machine de Stirling

Université d'Angers

Durée 2 h 30

L'épreuve comporte des questions de cours et un problème indépendants. On adoptera les conventions de signe suivantes : tout ce qui est reçu par le système est compté positivement ; tout ce qui est fourni par le système est compté négativement.

QUESTION DE COURS : Relations de CLAPEYRON.

L'énergie qu'un système thermodynamique est susceptible d'échanger avec l'extérieur peut être décomposée en une quantité de travail W et une quantité de chaleur Q . Lorsque la transformation étudiée est quasi-statique, ces deux quantités peuvent être exprimées sous forme différentielle.

Si le système est une mole de corps pur qui peut être décrite par les paramètres d'état T et v (température et volume molaire), on peut écrire :

$$\delta W = -P dv \quad \text{et} \quad \delta Q = c_v dT + l dv.$$

Mais il est loisible d'exprimer δQ en fonction de T et P (pression) : $\delta Q = c_p dT + h dP$, et il est souvent pratique d'introduire le « travail technique » : $\delta W' = v dP$. Le but de cet exercice est de calculer les coefficients $c_v(T, v)$, $c_p(T, P)$, $l(T, v)$ et $h(T, P)$. Toutes les grandeurs intervenant dans cette question de cours sont des grandeurs molaires (c'est-à-dire relatives à une mole de corps pur).

1. PREMIER PRINCIPE

- a) Afin d'exprimer le principe de conservation de l'énergie, on dispose de deux fonctions d'état : l'énergie interne $U(T, v)$ et l'enthalpie $H(T, P)$. Exprimer ce principe sous les deux formes différentielles dU et dH (on prendra soin d'utiliser les formes appropriées de δQ et de choisir son expression du travail dans chacun des deux cas).
- b) En utilisant les propriétés des dérivées partielles de fonctions d'état, déduire des expressions de dU et dH un premier couple d'égalités de SCHWARTZ.

2. SECOND PRINCIPE

- a) Afin d'exprimer le second principe, on dispose d'une fonction d'état : l'entropie S . Exprimer ce principe sous les deux formes différentielles correspondant aux deux expressions de δQ .
- b) En utilisant les propriétés des dérivées partielles de fonctions d'état, déduire des deux expressions de dS un second couple d'égalités de SCHWARTZ.

3. RELATIONS DE CLAPEYRON

- a) Déduire des résultats précédents :
 - une expression de l en fonction de T et d'une dérivée partielle de P ;
 - une expression de h en fonction de T et d'une dérivée partielle de v ;

- une expression d’une dérivée partielle de c_v en fonction de T et d’une dérivée partielle de P d’ordre deux ;
 - une expression d’une dérivée partielle de c_p en fonction de T et d’une dérivée partielle de v d’ordre deux.
- b)** En déduire les expressions de l et h dans le cas du gaz parfait ($PV = nRT$), ainsi que les relations de dépendance de c_v ou c_p par rapport à T , P ou v . Dans le problème suivant, où un gaz parfait constituera le fluide de travail on considérera c_v et c_p comme constantes.

PROBLÈME : Étude d’un cryogénérateur fonctionnant suivant un cycle de STIRLING.

La plupart des réfrigérateurs utilisent des fluides de type CFC (Chloro-FluoroCarbone) qui se vaporisent ou se liquéfient au cours du cycle. S’ils ont de bonnes efficacités, ils présentent toutefois l’inconvénient de ne pouvoir diminuer la température de la source froide en deçà d’une certaine limite (la température de vaporisation du fluide à basse pression). D’autre part, on suspecte les gaz CFC de contribuer à la destruction de la couche d’ozone de l’atmosphère.

Les cryogénérateurs sont des machines thermiques capables de soutirer de la chaleur à la source froide à très basse température à partir de la compression et de la détente d’un gaz non polluant (de l’hélium ou tout bonnement de l’air). Les actuels développements du tube à gaz pulsé méritent d’être soulignés, qui est susceptible de supplanter aussi bien les réfrigérateurs domestiques que l’azote et l’hélium liquide (à 78 K et 4 K). Mais il existe depuis un siècle une machine fort simple donnant d’excellents résultats : la machine de STIRLING. C’est ce cryogénérateur particulier que l’on se propose d’étudier.

1. PRINCIPE DE LA MACHINE ET CYCLE DE STIRLING IDÉAL

La machine de STIRLING est composée des éléments suivants :

- **un cylindre** contenant un **gaz parfait**, clos à ses deux extrémités par :
 - **un piston mobile PM** (à la base) ;
 - **un échangeur de chaleur E2**, fixe, en contact avec la **source froide S2** (au sommet) et ceinturé en partie par un **échangeur de chaleur E1**, en contact avec la **source chaude S1** ;
- **un régénérateur mobile RM**, cylindre poreux constitué de grilles ou de laine d’un matériau conduisant bien la chaleur (du métal, très souvent du cuivre), et isolé thermiquement sur ses bords. Le régénérateur constitue une éponge thermique, absorbant ou restituant de la chaleur.

Le cycle récepteur de STIRLING peut se décomposer en quatre :

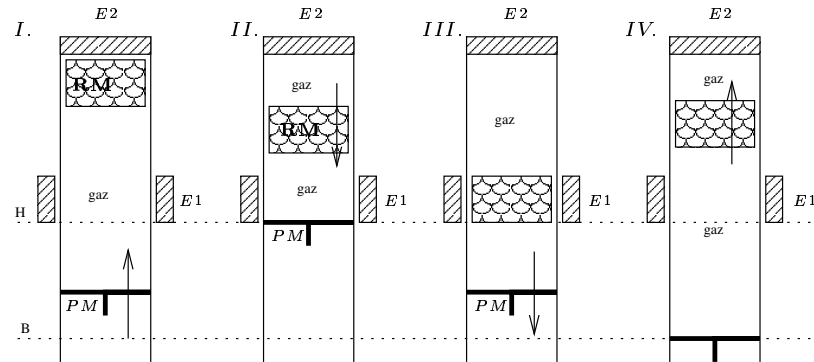


FIG. 1.7 - Décomposition du cycle de STIRLING

Figure I : RM est tout en haut. PM remonte d'une position basse B vers une position haute H, comprimant le gaz en dessous de RM. Le gaz reste en contact thermique avec S1, source chaude à la température T_1 , grâce à l'échangeur E1 : la compression est donc isotherme.

Figure II : PM reste immobile en position haute H. RM descend jusqu'à toucher PM. Le gaz est donc contraint à traverser le régénérateur, mais son volume reste constant.

Figure III : RM reste immobile. PM redescend jusqu'à la position basse B. Le gaz se détend alors qu'il reste, via E2, en contact thermique avec la seule source froide S2, à la température $T_2 < T_1$. On admet donc que la détente est isotherme.

Figure IV : PM reste immobile en position basse B. RM remonte jusqu'à toucher E2. Le gaz est donc à nouveau contraint à le traverser, son volume restant constant.

PROBLÈMES

- Sachant que le taux de compression $a = 2$, représenter ce cycle récepteur dans un diagramme de CLAPEYRON (les pressions P en ordonnées et les volumes V en abscisses). On nommera V_m et $V_M = aV_m$ les volumes minimal et maximal, et on précisera à quelles branches du cycle se rapportent les figures I, II, III et IV.
- Calculer la quantité de chaleur échangée au cours de l'isotherme T_1 . Quelle source de chaleur « bénéficie » de cet échange ?
- Même question pour l'isotherme T_2 .
- Calculer les chaleurs Q_m et Q_M échangées par le gaz au cours des deux isochores. Commenter leurs valeurs absolues et signes respectifs.
- Quel est le travail total fourni par le piston mobile ?
- L'efficacité d'un réfrigérateur est traditionnellement décrite comme le rapport de la quantité de chaleur Q_{SF} prise à la source froide au travail W nécessaire au fonctionnement de la machine (chaleur « gagnée » / travail « dépensé »). Donner sa valeur pour le cycle de STIRLING étudié lorsqu'on

admet que le régénérateur mobile RM est le seul « bénéficiaire » des échanges isochores de chaleur.

- g) Peut-on la comparer à l'efficacité $e_c = T_2/(T_1 - T_2)$ du cycle de CARNOT correspondant? Si oui, expliquer pourquoi en fonction de ce que vous savez des transformations et des cycles réversibles.

2. TRAVAIL NÉCESSAIRE

On s'intéresse maintenant à la consommation W d'énergie nécessaire pour baisser la température T_2 d'une source froide de la température initiale $T_i = T_1$ à la température finale T_f . La température T_1 de la pièce (source chaude) où se trouve l'appareil est supposée constante. On nomme C la capacité calorifique (supposée constante) de la source froide à refroidir.

- a) Pour parvenir à T_f , il faut que la machine effectue un grand nombre de cycles. Aussi peut-on considérer que chaque cycle n'entraîne qu'une baisse infinitésimale dT_2 de la température de la source froide. Exprimer la quantité de chaleur δQ_{SF} prélevée par le gaz au cours d'un cycle en fonction de C et de dT_2 (attention à la convention de signe!).
- b) En utilisant la relation trouvée au 1.f), donner la relation différentielle entre δQ_{SF} et le travail δW fourni par le compresseur au cours d'un cycle.
- c) Intégrer la relation précédente entre T_i et T_f . En déduire l'expression du travail W et conclure quant à la possibilité physique d'atteindre le zéro absolu au moyen d'un réfrigérateur idéal.

3. CYCLE RÉCEPTEUR

Le régénérateur RM était précédemment décrit comme parfait ; il absorbait ou restituait intégralement Q_m et Q_M au cours des deux isochores. En réalité, seule une fraction $\alpha < 1$ de ces quantités de chaleur est effectivement absorbée ou restituée par RM. Le reste $(1 - \alpha)$ est échangé avec les sources froide ou chaude.

- a) Avec quelle source est *a priori* échangée la quantité de chaleur $(1 - \alpha)Q_m$?
- b) Même question pour la quantité $(1 - \alpha)Q_M$?
- c) Donner la nouvelle expression de Q_{SF} .
- d) Exprimer l'efficacité réelle e_s du cycle en fonction de e_c , a , α et du coefficient de LAPLACE γ . Rappelons que pour un gaz parfait, $c_v = R/(\gamma - 1)$.
- e) Expliquer pourquoi l'utilisation d'un gaz noble (monoatomique) comme l'hélium est préférable à celle de l'air (diatomique).
- f) Expliquer ce que signifie physiquement l'inégalité $e_s < e_c$.

Correction de la question de cours

- 1.a) Le premier principe ou principe de conservation de l'énergie s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q = (l - P) dv + c_v dT.$$

Nous avons choisi l'expression de δQ faisant intervenir les variables naturelles de l'énergie interne, à savoir T et v . Par définition, $H = U + Pv$ est l'enthalpie

molaire du corps pur. On a donc :

$$\begin{aligned} dH &= dU + Pdv + vdP \\ &= \delta W + \delta Q + \delta W' + Pdv \\ &= (\delta W + Pdv) + \delta Q + \delta W' \\ &= \delta Q + \delta W'. \end{aligned}$$

La notion de travail technique permet d'exprimer le premier principe sous deux formes équivalentes et symétriques. Les variables naturelles de H sont T et P (variables intensives), d'où

$$dH = c_p dT + (h + v) dP.$$

1.b) Le théorème de SCHWARTZ affirme l'égalité des dérivées partielles croisées pour une fonction de classe \mathcal{C}^2 . En l'appliquant à U puis à H , il vient :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial(l - P)}{\partial T} \right|_v &= \left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T \\ \left. \frac{\partial c_p}{\partial P} \right|_T &= \left. \frac{\partial(h + v)}{\partial T} \right|_P. \end{aligned}$$

2.a) Le second principe (ou principe d'évolution) a pour expression : $dS = \delta Q/T$ pour une transformation réversible. Les deux formes différentielles correspondant aux deux expressions de la chaleur élémentaire reçue sont :

$$dS = \frac{c_v}{T} dT + \frac{l}{T} dv = \frac{c_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP.$$

2.b) En utilisant le théorème de SCHWARTZ :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial(c_v/T)}{\partial v} \right|_T &= \left. \frac{\partial(l/T)}{\partial T} \right|_v = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T \\ \left. \frac{\partial(c_p/T)}{\partial P} \right|_T &= \left. \frac{\partial(h/T)}{\partial T} \right|_P = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial c_p}{\partial P} \right|_T, \end{aligned}$$

que l'on peut réécrire

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial l}{\partial T} \right|_v - \frac{l}{T} &= \left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T \\ \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_v - \frac{h}{T} &= \left. \frac{\partial c_p}{\partial P} \right|_T. \end{aligned}$$

3.a) Des résultats précédents, on déduit :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial l}{\partial T} \right|_v - \frac{l}{T} &= \left. \frac{\partial(l - P)}{\partial T} \right|_v \\ \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_v - \frac{h}{T} &= \left. \frac{\partial(h + v)}{\partial T} \right|_P, \end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$l = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v,$$

$$h = -T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P.$$

Par ailleurs,

$$\left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial(l - P)}{\partial T} \right|_v \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial c_p}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial(h + v)}{\partial T} \right|_P,$$

d'où

$$\left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v \right)_v - \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v = T \left. \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right|_v$$

$$\left. \frac{\partial c_p}{\partial P} \right|_T = - \frac{\partial}{\partial T} \left(T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P \right)_P + \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_P = -T \left. \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right|_P.$$

3.b) Pour un gaz parfait, les variables P , T et v sont reliées par l'équation d'état $Pv = RT$. Il s'ensuit que

$$l = T \frac{R}{v} = P \quad \text{et} \quad h = -T \frac{R}{P} = -v.$$

On a alors,

$$\left. \frac{\partial c_v}{\partial v} \right|_T = T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{v} \right) \right|_v = 0,$$

$$\left. \frac{\partial c_p}{\partial P} \right|_T = -T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{P} \right) \right|_P = 0.$$

A priori, c_v dépend des deux variables (T, v) et c_p du couple (T, p) . Nous venons de montrer que pour un gaz parfait, ces dépendances se réduisent à la température uniquement.

Remarque : un gaz parfait satisfait aux deux lois de JOULE (*i.e.* U et H ne dépendent que de T). La réciproque est d'ailleurs vraie (tout gaz vérifiant les deux lois de JOULE obéit à l'équation d'état $Pv = RT$). Avec les résultats de la question 1.a), il vient : $l = P$ et $h = -v$. De plus :

$$c_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow c_v(T),$$

$$c_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = \frac{dH}{dT} \Rightarrow c_p(T).$$

Si dans la suite, on peut considérer c_v et c_p comme constantes, c'est parce que pour un gaz parfait, l'énergie interne dépend linéairement de la température. En effet, chaque degré de liberté contribue pour $RT/2$ à U . Par exemple, un gaz

parfait monoatomique possède trois degrés de liberté de translation suivant les trois directions de l'espace, d'où $U = 3RT/2$ (il s'agit une fois encore d'énergie molaire). Considérons maintenant un gaz parfait diatomique. Son centre de gravité est repéré par trois coordonnées et son orientation par deux angles (se placer par exemple en coordonnées sphériques). Chaque molécule possède donc 5 degrés de liberté, d'où $U = 5RT/2$ et $c_v = 5R/2$. On peut montrer que si la température devient trop élevée, il faut prendre en compte d'autres degrés de liberté, comme les vibrations. À basse température, ceux-ci sont « gelés ». Au voisinage d'une température de « dégel », la variation de U avec T n'est plus linéaire et les capacités calorifiques ne sont plus constantes. Pour conclure, précisons qu'en règle générale, la capacité calorifique d'un corps ne peut être calculée qu'en ayant recours à la mécanique quantique.

Solution du problème

1.a) Dans un diagramme de CLAPEYRON, le cycle se représente comme sur la figure 1.8. Le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique (contra-horaire), on vérifie ainsi qu'il s'agit d'un cycle récepteur (le travail reçu par le gaz au cours du cycle est positif).

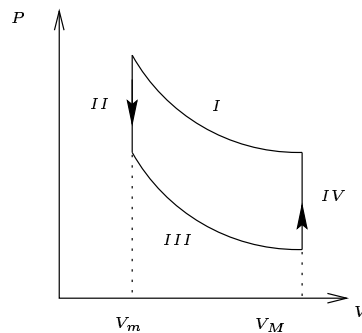


FIG. 1.8 - Diagramme de CLAPEYRON du cycle de STIRLING.

1.b) Au cours de l'isotherme T_1 , $dU = 0$ puisque l'énergie interne ne dépend que de T , ce qui permet d'écrire $\delta Q = -\delta W$ (premier principe). Soit N le nombre de moles constituant le gaz :

$$Q_{\text{reçue par le gaz}} = - \int_I \delta W = \int_I P dV = \int_{V_M}^{V_m} NRT_1 \frac{dV}{V} = NRT_1 \ln \frac{V_m}{V_M}.$$

Ainsi,

$$Q_{\text{reçue par le gaz}} = \boxed{Q_1 = -NRT_1 \ln a < 0}.$$

La source chaude S_1 reçoit donc une quantité de chaleur $-Q_1$ au cours de la première partie du cycle. Le gaz est comprimé à température constante. Il

reçoit du travail. Par conséquent, il fournit de la chaleur pour que son énergie interne reste constante.

1.c) Lors de l'étape isotherme III, le gaz reçoit une quantité de chaleur

$$Q_2 = NRT_2 \ln \frac{V_{final}}{V_{initial}} = NRT_2 \ln a > 0.$$

C'est la source froide qui la lui fournit.

1.d) Lors des transformations isochores, $\delta Q = Nc_v dT$. Au cours des étapes II et IV, le gaz reçoit respectivement :

$$Q_m = Nc_v(T_2 - T_1) < 0$$

$$Q_M = Nc_v(T_1 - T_2) > 0.$$

Ces quantités de chaleur ont des valeurs opposées. En effet, U étant une fonction d'état, on doit avoir $\Delta U = 0$ entre l'état initial et final du cycle. Or,

$$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} + \Delta U_{IV} = \Delta U_{II} + \Delta U_{IV} = 0$$

puisque les étapes I et III sont isothermes. Sur les étapes isochores II et IV, le gaz ne reçoit pas de travail, *i.e.* $\Delta U_{II} = Q_m$ et $\Delta U_{IV} = Q_M$. On retrouve donc : $Q_m + Q_M = 0$.

En ce qui concerne les signes, considérons par exemple l'étape IV. Le gaz voit sa température augmenter, ce qui signifie que son énergie interne augmente aussi. Comme il ne reçoit pas de travail, il reçoit l'énergie sous forme de chaleur ($Q_M > 0$).

1.e) D'après le premier principe, $\Delta U = W + Q$ où W et Q sont les travaux et chaleurs totaux reçus par le gaz. W est aussi le travail fourni par le piston mobile. Puisque $\Delta U = 0$ sur le cycle, on a $W = -Q$. D'autre part, $Q = Q_1 + Q_2 + Q_m + Q_M = Q_1 + Q_2$. On en déduit :

$$W = (NR \ln a)(T_1 - T_2) > 0.$$

Ce travail est positif puisque la chaleur fournie à la source chaude est supérieure en valeur absolue à la chaleur reçue de la source froide. Globalement, le gaz fournit de la chaleur et reçoit du travail. Le sens de parcours du diagramme de CLAPEYRON indique en effet qu'il s'agit d'un cycle récepteur (le terme récepteur concerne bien entendu le travail et non la chaleur!).

1.f) Si le régénérateur mobile RM est le seul bénéficiaire des échanges isochores de chaleur avec le gaz, la source froide n'est impliquée dans les échanges de chaleur que lors de l'étape III. Elle cède une quantité de chaleur $Q_{SF} = Q_2$. L'efficacité du cycle étudié vaut donc :

$$e = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

1.g) On a trouvé $e = e_c$ et la comparaison entre les deux égalités a bien un sens : le cycle considéré ici est réversible et ditherme ce qui permet d'avoir l'efficacité maximale autorisée par le second principe. Chaque étape du cycle est

réversible pour l'ensemble {gaz+RM+sources}. Attention, il faut bien considérer l'ensemble des composants du système et non le gaz seul. En effet, même si le cycle était irréversible, on aurait $\Delta S = 0$ pour le gaz, puisqu'il s'agirait néanmoins d'un *cycle* et que l'entropie est une fonction d'état.

Calculons la variation d'entropie du système.

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{système}} &= \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{RM}} + \Delta S_{\text{sources}} \\ &= \Delta S_{\text{sources}} + \Delta S_{\text{RM}}.\end{aligned}$$

Le régénérateur mobile étant bien isolé thermiquement sur ses bords, on peut affirmer que sa température ne varie pas :

$$\Delta S_{\text{RM}} = \frac{Q_m}{T_{\text{RM}}} + \frac{Q_M}{T_{\text{RM}}} = 0.$$

Ainsi, seules les sources contribuent à la variation d'entropie. Enfin,

$$\Delta S_{\text{sources}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

En définitive,

$$\boxed{\Delta S_{\text{système}} = 0}.$$

Le système peut être considéré comme fermé et isolé thermiquement, il subit une transformation réversible : son entropie ne varie pas.

Notons enfin que si le cycle faisait intervenir plus de deux sources de chaleur, on n'aurait en général pas $e = T_2/(T_1 - T_2)$, même dans le cas réversible (voir l'exercice 1.2.2).

2.a) On veut faire passer T_2 de T_i à T_f . Au cours d'un cycle, la température de la source froide S2 varie peu par hypothèse et la quantité de chaleur prélevée par le gaz à S2 vaut :

$$\delta Q_{SF} = \delta Q_{\text{recue par le gaz}} = -\delta Q_{\text{recue par S2}} = -C dT_2.$$

2.b) En utilisant la relation obtenue au 1.f), on a :

$$\frac{\delta W}{\delta Q_{SF}} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad \text{soit} \quad \boxed{\delta Q_{SF} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \delta W}.$$

2.c) Compte-tenu de ce que $\delta Q_{SF} = -C dT_2$, il vient :

$$\delta W = C \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) dT_2.$$

Le travail requis pour abaisser la température de la source froide de T_i à $T_f < T_i$ est :

$$W_{T_i \rightarrow T_f} = \int_{T_i}^{T_f} \delta W = C \int_{T_i}^{T_f} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) dT_2,$$

ou encore, en partant de $T_i = T_1$:

$$W_{T_1 \rightarrow T_f} = C(T_f - T_1) - CT_1 \ln \frac{T_f}{T_1}.$$

On peut vérifier que ce travail est positif, par exemple en montrant que la fonction $f(x) = x - 1 - \ln x$ est positive sur \mathbb{R}_*^+ .

Lorsque $T_f \rightarrow 0$, $\ln(T_f/T_1) \rightarrow -\infty$. Par conséquent,

$$\lim_{T_f \rightarrow 0} W_{T_1 \rightarrow T_f} = \infty$$

(on prend bien sûr $C > 0$, qui est une condition de stabilité de la matière). Ainsi, même avec un réfrigérateur idéal, il est physiquement impossible d'atteindre le 0 absolu !

3.a) Lors de l'étape II, la température du gaz passe de T_1 à $T_2 < T_1$. Le gaz fournit de la chaleur au régénérateur ($-\alpha Q_m > 0$). On cherche à modéliser des pertes par rapport à la situation idéale qui a été étudiée précédemment, il est donc nécessaire que la quantité $(1 - \alpha) Q_m < 0$ soit reçue de la source froide. En d'autres termes, la source froide reçoit de la chaleur, ce qui va à l'encontre du but recherché dans un réfrigérateur.

3.b) De même, la quantité $(1 - \alpha) Q_M > 0$ est fournie au gaz par la source chaude.

Remarque : nous avons supposé ici que les échanges de chaleur ont lieu avec une seule source au cours d'une étape donnée (II ou IV). On pourrait supposer que les deux sources sont à chaque fois impliquées : par exemple, lors de l'étape isochore II, une fraction β de la quantité de chaleur $(1 - \alpha) Q_m$ est échangée avec S1 et une fraction $1 - \beta$ avec S2. De même, lors de l'étape IV, une fraction ε est échangée avec S1 et $1 - \varepsilon$ avec S2. Nous allons montrer que le second principe implique $\varepsilon > \beta$, ce qui justifiera l'analyse intuitive faite à la question 3.a) qui conduisait à prendre $\varepsilon = 1$ et $\beta = 0$.

L'entropie est une fonction d'état et les arguments de la question 1.g) restent toujours valables : seules les sources froide et chaude contribuent à la variation d'entropie du système global. Lors de l'étape II, le gaz cède aux sources la quantité de chaleur $(\alpha - 1) Q_m$: la source chaude S1 reçoit donc $\beta(\alpha - 1) Q_m$ et la source froide $(1 - \beta)(\alpha - 1) Q_m$. De même, lors de l'étape IV, S1 reçoit $\varepsilon(\alpha - 1) Q_M$ et S2 reçoit $(1 - \varepsilon)(\alpha - 1) Q_M$. Comme la variation d'entropie des sources associée aux étapes I et III est nulle ($Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$), on a :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{source 1}} + \Delta S_{\text{source 2}} \\ &= (\alpha - 1) \left[\beta \frac{Q_m}{T_1} + \varepsilon \frac{Q_M}{T_1} + (1 - \beta) \frac{Q_m}{T_2} + (1 - \varepsilon) \frac{Q_M}{T_2} \right]. \end{aligned}$$

Compte tenu de $Q_m = -Q_M$, il vient :

$$\begin{aligned} \Delta S &= (\alpha - 1) Q_M \left(\frac{1 - \varepsilon}{T_2} - \frac{1 - \beta}{T_2} + \frac{\varepsilon}{T_1} - \frac{\beta}{T_1} \right) \\ &= (1 - \alpha) Q_M \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) (\varepsilon - \beta), \end{aligned}$$

qui est du même signe que $\varepsilon - \beta$. Comme $\Delta S \geq 0$, on doit avoir $\varepsilon \geq \beta$. Le choix ($\varepsilon = 1$ et $\beta = 0$) est donc en accord avec le second principe. Dans ce cas, la variation d'entropie a pour expression :

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) (1 - \alpha) Q_M > 0,$$

et on retrouve l'inégalité de CLAUSIUS. Le cycle est maintenant irréversible et on peut se douter que son efficacité sera inférieure à celle du cycle de CARNOT (voir question 3.f)).

3.c) La nouvelle expression de la chaleur prise à la source froide est :

$$Q_{SF} = Q_2 + Q_{\text{recue de S2 lors de II}}.$$

Explicitement,

$$Q_{SF} = NRT_2 \ln a + (1 - \alpha)c_v(T_2 - T_1) < Q_2.$$

3.d) L'expression de W est inchangée puisque le gaz reçoit globalement la même quantité de chaleur que dans le cas idéal. Pour calculer l'efficacité du cycle, il faut prendre garde que la valeur donnée dans l'énoncé pour c_v est relative à une mole de gaz. Ici, il faudra prendre la capacité totale : $c_v = NR/(\gamma - 1)$.

$$e_s = \frac{NRT_2 \ln a + (1 - \alpha)c_v(T_2 - T_1)}{(NR \ln a)(T_1 - T_2)}$$

soit finalement,

$$e_s = e_c - \frac{1 - \alpha}{(\gamma - 1) \ln a}.$$

3.e) Un gaz polyatomique possède plus de degrés de liberté qu'un gaz monoatomique, sa capacité calorifique est en conséquence plus élevée, et γ plus petit. Or le terme de perte $(1 - \alpha)/[(\gamma - 1) \ln a]$ est d'autant plus petit que γ est grand. On a donc tout intérêt à avoir c_v le plus petit possible, ce qui est réalisé avec le gaz parfait monoatomique.

3.f) Comme attendu, on a $e_s < e_c$. Le cycle est maintenant irréversible (cf. question 3.b). Le défaut d'absorption du régénérateur mobile provoque, lors des étapes II et IV, un échange de chaleur entre le gaz dont la température varie et la source froide ou chaude, dont la température est constante. C'est cette inhomogénéité de température qui est à l'origine de l'irréversibilité.

Complément : les frères STIRLING avaient des préoccupations humanitaires lorsqu'ils ont inventé leur moteur : les machines à vapeur qui existaient avant sa découverte étaient dangereuses et occasionnaient de nombreux accidents.

Si l'on arrive à minimiser les pertes thermiques au niveau du régénérateur mobile, la machine de STIRLING donne de très bons résultats. Toutefois, son principal intérêt est d'ordre écologique. L'énergie nécessaire à son fonctionnement provient de l'extérieur et pas du gaz lui-même (contrairement aux moteurs

à explosion ou diesel), ce qui permet d'utiliser tous les types de combustibles et de limiter la pollution. . . Dans la pratique, le gaz parfait est souvent remplacé par de l'air. C'est la raison pour laquelle les prototypes qui ont vu le jour portent le nom de *moteur à air chaud*. Le cycle de STIRLING est aussi utilisé en cryogénie pour liquéfier l'air, l'hélium, ou pour maintenir certains composants électroniques à très basse température.

1.3.3 Bilans entropiques pour des transformations isothermes ; principe du thermocouple

Université d'Angers

Durée 2 h 30

Les documents ne sont pas autorisés. L'épreuve comporte deux problèmes indépendants. Il est conseillé de réserver la moitié du temps imparti à chacun des deux problèmes. Les conventions de signe que l'on doit adopter pour le travail et la chaleur échangés par un système sont les suivantes : tout ce qui est reçu par le système est compté positivement et tout ce qui est donné par le système est compté négativement.

PROBLÈME I : Détentes et compressions isothermes

Le système, une mole de gaz parfait, est isolé matériellement dans un cylindre (A) de volume V_A , fermé par un piston II. (A) peut communiquer par une conduite étroite avec un récipient rigide (B), mais cette conduite est obstruée par un robinet et (B) est initialement vide.

Le système est plongé dans un thermostat à 0°C , constitué par un mélange d'eau et de glace en équilibre. Par sa face supérieure, II est mécaniquement en contact avec l'extérieur (opérateur), mais il en est thermiquement isolé.

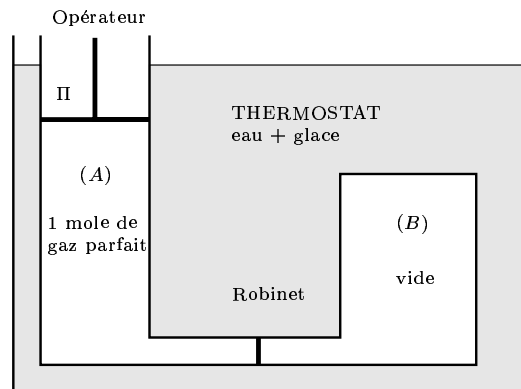


FIG. 1.9 - Représentation du système en contact avec le thermostat

Pour chacune des questions, les conditions initiales sont les suivantes :

- en B , le vide est total : $P_B = 0$
- en A , le gaz est à la pression $P_A = P_o = 0.2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et occupe le volume $V_A = V_o$.

1. Le robinet reste fermé. Un opérateur agit sur Π , et détend lentement le gaz jusqu'à la pression $P_1 = 0.368 P_o$. Calculer :

- a) le travail W et la quantité de chaleur Q échangés par le gaz au cours de la transformation (on rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits $R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$);
- b) la masse m_1 de glace qui s'est formée dans le thermostat au cours de la transformation (chaleur latente de fusion de la glace : $L_f = 336 \text{ kJ.kg}^{-1}$ à $0^\circ C$);
- c) les variations d'entropie ΔS_1 du gaz et ΔS_{U_1} de l'Univers. Commenter.

2. On ouvre le robinet. Π reste immobile. On constate qu'après que le gaz a rempli (B), un nouvel équilibre s'établit à une pression $P_2 = 0.368 P_o$. Calculer :

- a) le volume V_B ;
- b) les variations d'énergie interne, travail et chaleur échangés au cours de la détente ;
- c) les variations d'entropie ΔS_2 du gaz et ΔS_{U_2} de l'Univers. Commenter.

3. On ouvre le robinet. Mais Π ne reste pas immobile ; l'opérateur le pousse lentement à mesure que le gaz s'échappe en (B) de manière à maintenir la pression dans (A) égale à P_o . À la fin de l'opération, il n'y a plus de gaz en (A) et sa pression dans (B) est P_3 . Calculer :

- a) la pression P_3 ;
- b) le travail reçu par le gaz ;
- c) la masse m_3 de glace qui a fondu dans le thermostat au cours de la transformation ;
- d) les variations d'entropie ΔS_3 du gaz et ΔS_{U_3} de l'Univers. Commenter.

4. Le robinet reste fermé. Un opérateur agit sur Π , et comprime lentement le gaz. Or le gaz est en fait une mole de CCl_3F , dont la pression saturante à $0^\circ C$ est $P_s = 0.4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, proche de P_o . Aussi, une liquéfaction est très rapidement observée. L'opérateur continue de pousser le piston jusqu'à ce que le fluide soit entièrement liquide et n'occupe plus qu'un volume négligeable. Calculer :

- a) le travail et la quantité de chaleur déjà échangés par le gaz au moment où la première goutte de liquide apparaît (point de rosée) ;
- b) la masse de glace m_4^a fondue dans le thermostat pendant cette première partie de la compression ;

- c) le travail et la quantité de chaleur échangés entre le point de rosée et le point de liquide saturant, lorsque les dernières molécules de gaz se liquéfient (chaleur latente de vaporisation de CCl_3F à $0\text{ }^\circ\text{C}$: $L_v = 26\text{ kJ.mol}^{-1}$);
- d) la masse de glace m_4^b fondue pendant cette seconde partie de la compression.
- e) Comparer m_4^a et m_4^b , et conclure sachant que CCl_3F est un fluide réfrigérant couramment utilisé.

PROBLÈME II : Principe du thermocouple

Le système étudié est un couple thermoélectrique, c'est-à-dire deux fils, l'un en métal A et l'autre en métal B , soudés à leurs extrémités.

Les soudures σ_1 et σ_2 entre les deux extrémités de chaque fil A et B sont plongées dans deux sources de chaleur différentes :

- σ_1 est plongée dans Σ_1 à la température T_1 ,
- σ_2 est plongée dans le thermostat Σ_2 à la température $T_2 < T_1$.

On remarque qu'il existe un courant « spontané » i entre les soudures, et une force électromotrice « spontanée » e que l'on mesure grâce à un voltmètre.

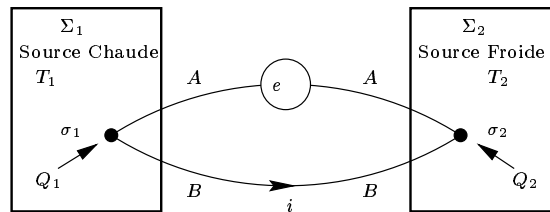


FIG. 1.10 - Schéma du thermocouple

On constate également :

- une absorption de chaleur $Q_1 > 0$ par la soudure σ_1 (aux dépens de Σ_1);
- un dégagement de chaleur $Q_2 < 0$ par σ_2 (au profit de Σ_2).

A) Effet Peltier

Rappel : si pendant une seconde, une soudure σ_n entre un métal A et un métal B à la température T est traversée par un courant i , de A vers B , elle échange avec le milieu extérieur une quantité de chaleur $Q_n = i V_{AB}(T)$. C'est l'effet PELTIER, et $V_{AB}(T)$ est nommée f.e.m. PELTIER.

Le signe de la chaleur échangée dépend de la nature des métaux et du sens du courant. $V_{AB}(T) = -V_{BA}(T)$ et le signe $V_{AB}(T)$ dépend de la nature de A et de B . L'échange de chaleur au niveau des soudures étant isotherme, l'effet PELTIER est réversible.

PROBLÈMES

On considérera dans cette première partie que l'effet THOMSON, étudié dans la seconde partie, est négligeable. De même, on ne prendra pas en considération la conduction de la chaleur par les fils, et l'effet JOULE dû à leur résistance.

1. Quel est le signe de $V_{AB}(T)$?
2. Faire le bilan des échanges de chaleur survenant par seconde entre :
 - le thermocouple et Σ_1 ,
 - le thermocouple et Σ_2 .
3. Faire le bilan des échanges de travail électrique survenant par seconde entre le générateur « thermocouple » et l'extérieur (le voltmètre).
4. L'ensemble des transformations étudiées constitue un cycle. Dédurre de l'application du premier principe de la thermodynamique au système « thermocouple » une expression de e en fonction de $V_{AB}(T_1)$ et $V_{AB}(T_2)$.
5. Exprimer la variation d'entropie du système par seconde. En déduire une relation entre $V_{AB}(T_1)$, T_1 , $V_{AB}(T_2)$ et T_2 .
6. Σ_2 est assimilable à un thermostat : T_2 reste constant. T_1 est en revanche susceptible de varier : dériver l'équation trouvée au 5. par rapport à cette variable T_1 . Poser ensuite : $T = T_1$ et en déduire une expression de la f.e.m. $V_{AB}(T)$ en fonction de T et d'un coefficient de proportionnalité α dont on précisera le signe.
7. Donner l'expression de e en fonction de α , T_1 , T_2 . Connaissant le signe de α , que peut-on dire de l'évolution de e en fonction de $\Delta T = T_1 - T_2$?
8. Donner l'expression du rendement $\eta_o = -W/Q_1$ de ce moteur thermique. Peut-on le comparer au rendement de CARNOT? Si oui, expliquer pourquoi.

B) Effet Thomson

(Cette seconde partie doit obligatoirement être faite après la première)

En fait, e ne varie pas de façon monotone. À des ΔT élevés, on observe un inflexissement de la courbe $e(\Delta T)$, puis un changement de signe de sa pente. On constate que l'on peut paramétriser e sous la forme :

$$e = \alpha \Delta T - \beta \Delta(T^2), \quad \text{où} \quad \Delta(T^2) = T_1^2 - T_2^2$$

et β est de même signe que α .

Un tel comportement ne peut être interprété par le seul effet PELTIER. On se propose de l'expliquer par l'intervention d'un autre effet quasi-statique, l'effet THOMSON. Là encore, on négligera l'effet JOULE et la conduction de la chaleur par les fils.

Rappel : soit un fil de métal M parcouru par un courant i , où il existe un gradient de température $\{dT/dx\}$. On constate que chaque portion de fil $\{dx\}$

échange de la chaleur avec le milieu extérieur (effet THOMSON). Pendant une seconde, pour le fil tout entier, on a :

$$Q_M = \int_{\text{fil}} i h_M(T) \frac{dT}{dx} dx = i \int h_M(T) dT.$$

Le signe de la chaleur échangée dépend du sens du courant, car le signe de dT dépend des bornes en température de l'intégrale. Mais il dépend également du signe de h_M , donc de la nature du métal M .

On ne connaît pas les signes de h_A et de h_B *a priori* mais ils sont opposés.

1. Un bilan des échanges de chaleur survenant par seconde a été effectué dans la première partie. Réécrire ce bilan en tenant compte des échanges entre le thermocouple et la pièce dûs à l'effet THOMSON (dont on ne connaît pas encore le signe).
2. Dédire de l'application du premier principe de la thermodynamique au système « thermocouple » une expression de e en fonction de $V_{AB}(T_1)$, $V_{AB}(T_2)$ et d'une intégrale contenant $h_A(T)$ et $h_B(T)$ (on retrouve l'expression trouvée en première partie si on néglige l'effet THOMSON).
3. Exprimer la variation de l'entropie du système par seconde. En déduire une relation entre $V_{AB}(T_1)$, T_1 , $V_{AB}(T_2)$, T_2 et une intégrale contenant h_A et h_B .
4. Dériver les équations trouvées aux questions 2. et 3. par rapport à T_1 . Poser ensuite : $T = T_1$ et en déduire les expressions de la f.e.m. $V_{AB}(T)$ et de $h_A(T) - h_B(T)$ en fonction des dérivées de e par rapport à T .
5. Donner les lois de variations approchées de $V_{AB}(T)$ et de $h_A(T) - h_B(T)$ en utilisant la loi empirique :

$$e = \alpha \Delta T - \beta \Delta(T^2), \quad \text{où} \quad \Delta T = T - T_2 \quad \text{et} \quad \Delta(T^2) = T^2 - T_2^2.$$

De quel signe est l'effet THOMSON ? Cette chaleur est-elle reçue ou donnée par le thermocouple ?

6. Donner, à partir des résultats de la question précédente, une nouvelle expression du rendement du thermocouple $\eta_1 = -W/Q_1'$, en prenant en compte, dans la quantité de chaleur Q_1' , la chaleur éventuellement reçue de la pièce en plus de celle reçue de la source chaude.
7. On constate que η_1 est différent de η_0 . Peut-on dans ces conditions parler d'un cycle réversible ? Parmi les explications suivantes, laquelle vous semble la plus appropriée à justifier votre réponse ?
 - a) Le transfert de chaleur de la source chaude vers la source froide n'est plus adiabatique à cause de l'effet THOMSON (échange de chaleur avec la pièce).
 - b) L'entropie de l'Univers ne peut que croître.

- c) L'échange de chaleur dû à l'effet THOMSON n'est pas isotherme, car la température le long des fils varie tandis que celle de la pièce est constante.
- d) L'effet THOMSON doit son nom à THOMSON, et pas à CARNOT.
8. Pour le thermocouple étudié, la soudure σ_2 est plongée dans de la glace fondante à $T_2 = 0^\circ\text{C}$. On observe que de/dT s'annule au voisinage de $T_1 = T_0 = 330^\circ\text{C}$, et change de signe au dessus de T_0 . D'autre part, $e(T_0) = 2.3\text{ V}$. En déduire les valeurs de α et β .

Solution du problème I

1.a) Initialement, la pression du gaz est $P_A = P_o$. Celui-ci est détendu à température constante T_o . Lors d'une variation élémentaire $V \rightarrow V + dV$ de son volume, le gaz reçoit le travail $\delta W = -P_{\text{ext}}dV = -PdV$ car la transformation est mécaniquement réversible. Au cours de la transformation, le gaz reçoit donc le travail :

$$W = \int_{V_o}^{V_{\text{fin}}} -P dV.$$

Par ailleurs, les variables d'état obéissent à l'équation

$$PV = RT_o \quad \Rightarrow \quad dV = -RT_o \frac{dP}{P^2},$$

d'où

$$W = \int_{P_o}^{P_1} \frac{RT_o}{P} dP.$$

Par conséquent :

$$W = RT_o \ln \left(\frac{P_1}{P_o} \right) < 0.$$

Application Numérique : on peut remarquer que les valeurs numériques n'ont pas été prises au hasard puisque $1/e \simeq 0.368$. Par conséquent,

$$W \simeq -RT_o \simeq -2.27 \text{ kJ}.$$

Soit Q la chaleur reçue par le gaz. Appliquons le premier principe au gaz contenu dans l'enceinte (A) :

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

Comme la température du gaz parfait ne varie pas, son énergie interne est constante (première loi de JOULE) :

$$\Delta U = 0.$$

Ainsi,

$$Q = -W = -RT_o \ln \left(\frac{P_1}{P_o} \right) > 0.$$

Le gaz fournit du travail à l'opérateur ($W < 0$) tout en restant à énergie interne constante : il reçoit donc de la chaleur ($Q > 0$) du thermostat.

1.b) Lorsque la glace se forme dans le thermostat, elle fournit de la chaleur au gaz. Ici,

$$Q = m_1 L_f.$$

Application Numérique :

$$m_1 = 6.75 \text{ g}.$$

1.c) Calculons la variation d'entropie du gaz. Celui-ci reçoit de la chaleur de façon réversible, ce qui permet d'écrire :

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_o} = -R \ln \left(\frac{P_1}{P_o} \right) > 0.$$

Ceux qui doutent du résultat peuvent en appeler à l'identité thermodynamique :

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

qui se simplifie en

$$dS = \frac{P}{T} dV = -R \frac{dP}{P}$$

le long d'un chemin isotherme. En intégrant la relation précédente entre les pressions P_o et P_1 , il vient :

$$\Delta S_1 = -R \ln \left(\frac{P_1}{P_o} \right) = \frac{Q}{T_o}.$$

Application Numérique :

$$\Delta S_1 = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.$$

Calculons maintenant la variation d'entropie du thermostat :

$$\Delta S_{\text{thermostat}} = -\frac{Q}{T_o},$$

puisque le thermostat reçoit la quantité de chaleur $-Q$ lors de la transformation isotherme. Enfin, l'entropie est une grandeur extensive, d'où :

$$\Delta S_{U_1} = \Delta S_1 + \Delta S_{\text{thermostat}}.$$

$$\Delta S_{U_1} = 0.$$

La transformation est réversible au sens où une variation infinitésimale des paramètres qui la caractérisent suffit à en inverser le sens. La variation d'entropie

de l'« Univers » est donc nulle. Quant au gaz, il subit bien une transformation réversible mais il n'est pas thermiquement isolé, ce qui explique $\Delta S_1 \neq 0$.

2.a) On fait subir au gaz une détente de JOULE. La transformation est toujours isotherme.

$$P_o V_A = P_2 (V_A + V_B)$$

d'où

$$\boxed{\frac{V_B}{V_A} = \frac{P_o}{P_2} - 1}$$

Application Numérique : le volume $V_o = V_A$ se calcule par $P_o V_o = RT_o$.

$$V_o = 1.13 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$$

et

$$\boxed{V_B = 1.95 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3 = 195 \text{ l}}$$

2.b) Comme précédemment, la première loi de JOULE permet d'affirmer :

$$\boxed{\Delta U = 0}$$

D'autre part, le travail reçu par le gaz est

$$\delta W = -P_{\text{extérieure}} dV.$$

Il ne faut en effet pas perdre de vue que la pression qui apparaît dans la relation $\delta W = -PdV$ désigne la pression extérieure à l'enceinte contenant le gaz. Ici, cette pression est nulle puisque l'extérieur est un compartiment vide. Il s'ensuit que

$$\boxed{\Delta W = 0}$$

contrairement au résultat de la question 1. où l'on envisageait une transformation pour laquelle $P_{\text{intérieure}} = P_{\text{extérieure}}$. Dans le cas présent, la différence de pression de part et d'autre du robinet fait que la transformation n'est pas mécaniquement réversible. Il faut donc s'attendre à trouver une variation d'entropie strictement positive pour l'« Univers ».

Appliquons le premier principe au gaz.

$$Q = \Delta U - W,$$

d'où

$$\boxed{Q = 0}$$

2.c) Pour toute transformation isotherme infinitésimale :

$$dS = \frac{P}{T} dV = R \frac{dV}{V},$$

d'où

$$\Delta S_2 = R \int_{V_o}^{V_o+V_B} \frac{dV}{V}.$$

Ainsi,

$$\Delta S_2 = R \ln \left(1 + \frac{V_B}{V_o} \right).$$

Application Numérique :

$$\Delta S_2 = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.$$

D'autre part, il n'y a pas d'échange de chaleur au cours de cette transformation :

$$\Delta S_{\text{thermostat}} = 0,$$

d'où

$$\Delta S_{U_2} = \Delta S_2 = R \ln \left(1 + \frac{V_B}{V_o} \right) > 0.$$

La transformation est irréversible (une modification infinitésimale des paramètres extérieurs ne permet pas d'en inverser le sens). On peut la rendre réversible en imaginant un opérateur qui déplacerait lentement une cloison mobile. Cette cloison coïnciderait initialement avec le robinet et serait déplacée de façon à ce que le gaz occupe un volume de plus en plus grand, $(V_o + V_B)$ pour terminer. Pour cette transformation réversible, le gaz reçoit le travail

$$W = - \int_{V_o}^{V_o+V_B} P dV = -RT_o \ln \left(1 + \frac{V_B}{V_o} \right) < 0.$$

D'après le premier principe, la chaleur reçue par le gaz a pour expression :

$$Q = -W = RT_o \ln \left(1 + \frac{V_B}{V_o} \right) > 0.$$

La variation d'entropie correspondante se calcule en intégrant la relation

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

puisque l'on évolue sur un chemin réversible et isotherme :

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_o} = R \ln \left(1 + \frac{V_B}{V_o} \right).$$

À l'issue de cette transformation, le gaz se trouve dans le même état qu'à l'issue de la transformation irréversible considérée dans l'énoncé. On trouve bien entendu que les variations d'entropie du gaz dans les deux cas sont identiques (S est une fonction d'état, sa variation ne dépend que des états initiaux et finaux, pas du chemin suivi). En revanche, la variation d'entropie de l'« Univers » est nulle pour cette transformation.

Remarque : dans la question 1 comme dans la question 2, la variation d'entropie du gaz se met sous la forme :

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}} \right).$$

Cette expression est propre aux transformations monothermes d'une mole de gaz parfait. En effet, lorsque l'on connaît la température d'un gaz parfait, il suffit de préciser sa pression ou son volume pour spécifier parfaitement son état. Ici, le gaz est en contact avec un thermostat ce qui signifie que quel que soit le traitement subi par le gaz, on aura :

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}} \right) = R \ln \left(\frac{P_{\text{initiale}}}{P_{\text{finale}}} \right).$$

3.a) À tout moment, l'état du gaz est défini par $T = T_o$ et $P_A = P_o$. À la fin de l'opération, la pression dans le compartiment (B) est donnée par :

$$P_3 V_B = P_o V_o,$$

d'où :

$$\boxed{P_3 = P_o \frac{V_o}{V_B}}.$$

Attention ! Au cours de l'opération, l'équation d'état

$$PV = RT$$

ne s'applique plus, le gaz étant dans un état hors équilibre. L'équation d'état n'est valable qu'aux instants initiaux et finaux.

Application Numérique :

$$\boxed{P_3 = 11.6 \cdot 10^3 \text{ Pa}}.$$

3.b) Au cours de cette transformation, l'opérateur exerce une pression constante P_o et balaye un volume V_o . Il fournit au gaz un travail

$$W = - \int_{V_o}^0 P_o dV.$$

D'autre part, seul l'opérateur « travaille » (le gaz se détend dans un compartiment vide) d'où :

$$\boxed{W = P_o V_o}.$$

Application Numérique :

$$\boxed{W = 2.26 \text{ kJ}}.$$

3.c) D'après le premier principe,

$$W + Q = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{\text{reçu par le thermostat}} = -Q = W.$$

Le thermostat reçoit de la chaleur et une masse de glace m_3 fond :

$$m_3 = \frac{W}{L_f}.$$

Application Numérique :

$$m_3 = 6.75 \text{ g}.$$

3.d) Pour calculer la variation d'entropie, le plus simple est de faire appel aux considérations évoquées dans la remarque du 2.c). On peut écrire :

$$\Delta S_3 = R \ln \frac{V_B}{V_o}.$$

En ce qui concerne le thermostat,

$$\Delta S_{\text{thermostat}} = \frac{W}{T_o},$$

et la variation d'entropie de l'« Univers » devient :

$$\Delta S_{U_3} = R \left(1 + \ln \frac{V_B}{V_o} \right).$$

Application Numérique :

$$\Delta S_3 = 4.49 \text{ JK}^{-1}.$$

$$\Delta S_{U_3} = 12.8 \text{ JK}^{-1}.$$

La transformation considérée est irréversible. En inversant le sens de déplacement du piston Π , l'opérateur ne pourra pas inverser le sens de la transformation : il ne pourra pas empêcher le gaz de diffuser vers le compartiment (B). Ces considérations se traduisent par :

$$\Delta S_{U_3} > 0.$$

Toutefois, en examinant l'expression littérale de ΔS_{U_3} , il apparaît que lorsque V_B/V_o devient petit, la variation d'entropie de l'« Univers » devient négative. À la limite :

$$\lim_{V_B/V_o \rightarrow 0} \Delta S_{U_3} = -\infty,$$

ce qui est exclu par le second principe. Pour lever le « paradoxe » il faut remarquer que lorsque $V_B < V_o$, la transformation envisagée ici n'est *physiquement* plus possible : pour que l'opérateur puisse faire diminuer le volume du

gaz occupant l'enceinte (A) tout en exerçant une pression constante, il faut que la pression du gaz dans le compartiment (B) soit inférieure à la pression régnant en (A). Cette condition ne peut être remplie que pour $V_B > V_o$. Dans le cas contraire, l'opérateur devra exercer une pression supérieure à P_o . La restriction que nous venons d'évoquer assure que la variation d'entropie ΔS_{U_3} est strictement positive.

4.a) Au cours de la compression, la pression du gaz augmente lentement jusqu'à atteindre le point de coexistence liquide/gaz qui ne dépend que de la température. Au moment où la première goutte de liquide apparaît, le gaz a reçu le travail W^a de la part de l'opérateur et échangé la quantité de chaleur Q^a avec le thermostat. Nous avons :

$$W^a = - \int_{V_o}^{V_{\text{rosée}}} P dV = -RT_o \ln \frac{V_{\text{rosée}}}{V_o}.$$

En outre,

$$P_o V_o = P_s V_{\text{rosée}},$$

ce qui permet d'exprimer le travail sous la forme :

$$W^a = RT_o \ln \left(\frac{P_s}{P_o} \right).$$

Par ailleurs, le premier principe assure une fois encore que

$$Q^a = -W^a.$$

Application Numérique :

$$W^a = -Q^a = 1.57 \text{ kJ}.$$

Le travail reçu est bien positif.

4.b) La chaleur reçue par le gaz est négative, ce qui signifie que le gaz fournit de la chaleur au thermostat. Ainsi, une masse de glace m_4^a fond, avec :

$$m_4^a = \frac{W^a}{L_f}.$$

Application Numérique :

$$m_4^a = 4.68 \text{ g}.$$

4.c) Entre l'instant où apparaît la première goutte de liquide et l'instant où tout le gaz s'est transformé en liquide, la pression reste constante égale à P_s . Nous pouvons négliger le volume occupé par le liquide devant le volume occupé par le gaz pour écrire :

$$W^b = - \int_{V_{\text{rosée}}}^0 P_s dV = P_s V_{\text{rosée}},$$

c'est-à-dire :

$$W^b = R T_o.$$

Par ailleurs, en se liquéfiant, le gaz fournit de la chaleur (*i.e.* $Q^b < 0$) :

$$Q^b = -L_v \cdot 1 \text{ mole}.$$

Application Numérique :

$$W^b = 2.27 \text{ kJ},$$

et

$$Q^b = -26 \text{ kJ}.$$

4.d) Le thermostat absorbe la chaleur dégagée par la liquéfaction. Il reçoit la quantité de chaleur $-Q^b > 0$. La masse de glace qui fond dans le thermostat est donc :

$$m_4^b = \frac{L_v}{L_f}.$$

Application Numérique :

$$m_4^b = 77.4 \text{ g}.$$

4.e) On peut constater que :

$$m_4^b \gg m_4^a.$$

La masse de glace qui fond lors de la seconde partie de la compression est bien supérieure à celle qui fond avant le point de rosée. D'un point de vue énergétique, la deuxième partie de la compression est plus intéressante car elle met en jeu une quantité de chaleur plus importante pour un travail comparable. Dans le but d'élaborer un réfrigérateur, il sera préférable d'utiliser les propriétés associées à une transition de phase liquide/vapeur plutôt que les propriétés thermoélastiques d'un gaz. Bien entendu, un fluide réfrigérant sera d'autant meilleur que sa chaleur latente de vaporisation sera élevée.

Solution du problème II

Effet Peltier

A.1. Le signe de $V_{AB}(T)$ se déduit de celui de Q_1 ou Q_2 . Avec la convention d'orientation de la figure 1.10, la soudure σ_1 est orientée en « récepteur » et la soudure σ_2 en « générateur ». L'intensité qui traverse σ_1 de A vers B est i , d'où

$$Q_1 = i V_{AB}(T_1) > 0 \quad \text{où} \quad V_{AB} = V_A - V_B.$$

De même, la soudure σ_2 est traversée par une intensité i de B vers A et Q_2 devient :

$$Q_2 = i V_{BA}(T_2) = -i V_{AB}(T_2) < 0.$$

En règle générale, $V_{AB}(T)$ est donc du signe de i . Ainsi,

$$\boxed{i > 0 \Rightarrow V_{AB}(T) > 0}$$

Nous supposons dans la suite que i est effectivement positif.

A.2. Par unité de temps, le thermocouple reçoit une quantité de chaleur $Q_1 = i V_{AB}(T_1) > 0$ de la part de la source chaude, et il fournit une quantité de chaleur $-Q_2 = i V_{AB}(T_2) > 0$ à la source froide.

A.3. Choisissons d'orienter la force électromotrice e par la convention des générateurs (voir figure 1.11). Sur la figure, il faut considérer la force électromotrice e comme une représentation *symbolique* du thermocouple ; celle-ci est mesurée par le voltmètre V . Lorsque e est positive, i est aussi positif. La puissance électrique fournie par le thermocouple est donc $e i$, Cette puissance est reçue par le voltmètre. Par unité de temps, le thermocouple reçoit donc le travail électrique $-e i$.

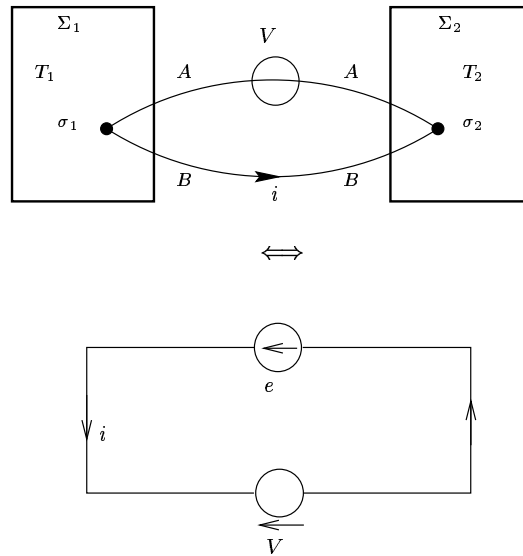


FIG. 1.11 - Convention d'orientation pour la f.e.m. e

A.4. Par hypothèse, entre un instant t et un instant ultérieur *quelconque*, le système décrit un cycle. Cela signifie que le système reste toujours dans le même *état* et partant que toute fonction d'état reste constante, en particulier l'énergie interne U . Le premier principe prend alors une forme très simple :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0.$$

En d'autres termes,

$$-e i + i [V_{AB}(T_1) + V_{BA}(T_2)] = 0,$$

d'où

$$e = V_{AB}(T_1) - V_{AB}(T_2).$$

A.5. Pour calculer la variation d'entropie du système, nous pouvons utiliser

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}}$$

puisque les échanges de chaleur sont supposés réversibles. Il vient alors :

$$\Delta S = i \frac{V_{AB}(T_1)}{T_1} - i \frac{V_{AB}(T_2)}{T_2}.$$

Comme U , l'entropie est une fonction d'état et donc :

$$\Delta S = 0 \quad \text{entre deux instants quelconques.}$$

Nous en déduisons la relation demandée entre les différences de potentiel et les températures :

$$\frac{V_{AB}(T_1)}{T_1} = \frac{V_{AB}(T_2)}{T_2},$$

et la force électromotrice devient :

$$e = V_{AB}(T_1) \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right].$$

A.6. Si Σ_2 est assimilable à un thermostat,

$$\frac{d}{dT_1} \left[\frac{V_{AB}(T_1)}{T_1} \right] = \frac{d}{dT_1} \left[\frac{V_{AB}(T_2)}{T_2} \right] = 0.$$

En posant $T = T_1$, nous obtenons :

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{V_{AB}(T)}{T} \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{V_{AB}(T)}{T} = C^{te}.$$

Soit α la constante apparaissant dans l'expression précédente, il vient

$$V_{AB}(T) = \alpha T.$$

Comme $V_{AB}(T)$ est positive, la constante α est elle aussi positive.

A.7. L'expression de la force électromotrice devient :

$$e = \alpha (T_1 - T_2) = \alpha \Delta T.$$

Par conséquent,

$$\frac{de}{d(\Delta T)} = \alpha > 0.$$

Lorsqu'on augmente l'écart de température entre les deux soudures, on augmente de même la force électromotrice.

A.8. Le rendement est par définition le quotient du travail fourni à l'extérieur par unité de temps sur la chaleur reçue par le système par unité de temps,

$$\eta_0 = \frac{-W}{Q_1}.$$

Ainsi,

$$\eta_0 = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{V_{AB}(T_2)}{V_{AB}(T_1)},$$

ou encore,

$$\boxed{\eta_0 = 1 - \frac{T_2}{T_1}}.$$

Le rendement est donc égal au rendement de CARNOT, qui est le rendement maximal que peut atteindre un moteur ditherme fonctionnant entre les sources de chaleur Σ_1 et Σ_2 . En effet, puisque l'effet PELTIER est réversible, le « cycle » considéré l'est aussi. Effectuons un bilan entropique global :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Univers}} &= \underbrace{\Delta S_{\text{thermocouple}}}_0 + \underbrace{\Delta S_{\Sigma_1}}_{-\frac{Q_1}{T_1} = -\alpha i} + \underbrace{\Delta S_{\Sigma_2}}_{-\frac{Q_2}{T_2} = \alpha i} \\ &= 0. \end{aligned}$$

La variation d'entropie de l'« Univers » est bien nulle.

Effet Thomson

B.1. Le système reçoit une quantité de chaleur Q_1 positive de Σ_1 , cède une quantité de chaleur positive $-Q_2$ à Σ_2 et reçoit, au sens algébrique du terme, de la chaleur de la pièce. Cette chaleur échangée par unité de temps avec la pièce est due à l'effet THOMSON ; elle a pour expression :

$$Q_{\text{reçue de la pièce}} = i \int_{T_1}^{T_2} h_B(T) dT - i \int_{T_1}^{T_2} h_A(T) dT.$$

La chaleur (algébrique) totale reçue par la pièce est maintenant :

$$\boxed{Q = i [V_{AB}(T_1) - V_{AB}(T_2)] + i \int_{T_1}^{T_2} (h_B(T) - h_A(T)) dT}.$$

B.2. Supposons, comme dans la partie A, qu'entre deux instants *quelconques*, le système « thermocouple » décrit un cycle, *i.e.* que son état est invariant au cours du temps. D'après la premier principe,

$$0 = W + Q = -e i + Q$$

et la force électromotrice a pour expression :

$$e = V_{AB}(T_1) - V_{AB}(T_2) + \int_{T_2}^{T_1} (h_A(T) - h_B(T)) dT.$$

B.3. Un élément de fil de longueur dx et sur lequel la température varie de dT reçoit par unité de temps la chaleur

$$\delta Q = i h_M \left(\frac{dT}{dx} \right) dx = i h_M dT$$

due à l'effet THOMSON. Cette quantité de chaleur ne dépend pas de l'état de la pièce et on peut supposer que l'état du fil est caractérisé par sa température locale $T(x)$. Ainsi, si la pièce est remplacée par un opérateur qui fournit la chaleur de façon réversible, la variation d'entropie de l'élément de fil a pour expression :

$$dS = i h_M \frac{dT}{T},$$

soit pour les deux fils :

$$dS = i [h_A - h_B] \frac{dT}{T}.$$

L'entropie étant une fonction d'état, il s'agit aussi de la variation d'entropie au cours du « cycle » qui nous intéresse, de telle sorte que pour le fil tout entier :

$$\Delta S_{\text{Thomson}} = i \int_{T_2}^{T_1} \frac{h_A(T) - h_B(T)}{T} dT.$$

La variation d'entropie du thermocouple devient dans ces conditions :

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + i \int_{T_2}^{T_1} \frac{h_A(T) - h_B(T)}{T} dT.$$

Par ailleurs, $\Delta S = 0$ une fois encore, d'où :

$$\frac{V_{AB}(T_1)}{T_1} - \frac{V_{AB}(T_2)}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{h_A(T) - h_B(T)}{T} dT = 0.$$

B.4. Dérivons l'expression de la force électromotrice par rapport à T_1 , à T_2 fixée.

$$\frac{de}{dT_1} = \frac{dV_{AB}(T_1)}{dT_1} + h_A(T_1) - h_B(T_1).$$

De même, pour l'expression obtenue à la question B.3 :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT_1} \left(\frac{V_{AB}(T_1)}{T_1} \right) + \frac{h_A(T_1) - h_B(T_1)}{T_1} &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{dV_{AB}(T_1)}{dT_1} - \frac{V_{AB}(T_1)}{T_1} + h_A(T_1) - h_B(T_1) &= 0. \end{aligned}$$

Posons maintenant $T = T_1$. Le système des deux équations précédentes admet pour solution :

$$\begin{cases} V_{AB}(T) = T \frac{de}{dT} \\ h_A(T) - h_B(T) = -T \frac{d^2e}{dT^2} \end{cases}$$

B.5. La loi empirique proposée dans l'énoncé permet d'obtenir les variations approchées de $V_{AB}(T)$ et $h_A(T) - h_B(T)$. En effet :

$$\begin{aligned} \frac{de}{dT} &= \alpha - 2\beta T \\ \frac{d^2e}{dT^2} &= -2\beta, \end{aligned}$$

d'où

$$V_{AB}(T) = \alpha T - 2\beta T^2$$

et

$$h_A(T) - h_B(T) = 2\beta T.$$

Puisque $\beta T > 0$ (β est de même signe que α), la chaleur reçue par effet THOMSON est positive.

B.6. Calculons la nouvelle valeur du rendement.

$$\eta_1 = \frac{ei}{Q_1 + Q_{\text{Thomson}}}$$

où

$$Q_{\text{Thomson}} = i \int_{T_2}^{T_1} [h_A(T) - h_B(T)] dT.$$

En tenant compte des résultats de la question B.5, il vient

$$Q_{\text{Thomson}} = i \int_{T_2}^{T_1} 2\beta T dT = i\beta(T_1^2 - T_2^2) > 0 \quad \text{et} \quad Q_1 = i(\alpha T_1 - 2\beta T_1^2).$$

Le rendement a maintenant pour expression :

$$\eta_1 = \frac{\alpha \Delta T - \beta \Delta(T^2)}{\alpha T_1 - 2\beta T_1^2 + \beta \Delta(T^2)}.$$

En définitive,

$$\eta_1 = \frac{\alpha \Delta T - \beta \Delta(T^2)}{\alpha T_1 - \beta(T_1^2 + T_2^2)}.$$

Dans la limite où $\beta = 0$, l'effet THOMSON devient négligeable et on retrouve bien le rendement de CARNOT (effet PELTIER seul).

B.7. Pour des valeurs de β non nulles,

$$\begin{aligned} & \eta_1 < \eta_0 \\ \Leftrightarrow & \alpha \Delta - \beta \Delta(T^2) < \alpha \Delta T - \beta (T_1^2 + T_2^2) \Delta T / T_1 \\ \Leftrightarrow & T_1 (T_1^2 - T_2^2) > (T_1 - T_2) (T_1^2 + T_2^2) \\ \Leftrightarrow & T_1 > T_2. \end{aligned}$$

Le rendement η_1 est donc inférieur au rendement de CARNOT, mais la comparaison n'a pas vraiment de sens puisque le « cycle » que nous avons considéré n'est pas ditherme (l'atmosphère joue le rôle d'une source de chaleur). En effet, une machine tritherme peut fonctionner de façon réversible sans avoir le rendement de CARNOT (cf. exercice 1.2.2); on ne peut donc *a priori* rien conclure de la relation $\eta_1 < \eta_0$ en ce qui concerne l'irréversibilité.

Quoi qu'il en soit, le cycle n'est pas réversible et il semble qu'il faille mettre en avant l'explication c) plutôt que a) (l'affirmation b) est beaucoup trop générale) car les inhomogénéités de température le long du fil vont s'accompagner d'un phénomène de diffusion thermique.

Effectuons pour terminer un bilan entropique global. Le thermocouple décrit par hypothèse un cycle et son entropie ne varie pas. Quant aux trois sources de chaleur Σ_1 , Σ_2 et la pièce à la température $T_{\text{pièce}}$, elles reçoivent respectivement les quantités de chaleur $-Q_1$, $-Q_2$ et $-Q_{\text{Thomson}}$. Nous allons supposer que leur état serait le même si elles recevaient la chaleur de façon réversible ce qui nous permet d'écrire :

$$\Delta S_{\Sigma_1} = \frac{-Q_1}{T_1}; \quad \Delta S_{\Sigma_2} = \frac{-Q_2}{T_2}; \quad \Delta S_{\text{pièce}} = \frac{-Q_{\text{Thomson}}}{T_{\text{pièce}}}.$$

Ainsi, sur un cycle,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Univers}} &= \Delta S_{\text{thermocouple}} + \Delta S_{\Sigma_1} + \Delta S_{\Sigma_2} + \Delta S_{\text{pièce}} \\ &= 0 - \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_{\text{Thomson}}}{T_{\text{pièce}}} \\ &= 2\beta i (T_1 - T_2) - i\beta \left(\frac{T_1^2 - T_2^2}{T_{\text{pièce}}} \right) \\ &= 2\beta i \frac{(T_1 - T_2)}{T_{\text{pièce}}} \left[T_{\text{pièce}} - \frac{T_1 + T_2}{2} \right]. \end{aligned}$$

Le second principe impose :

$$\Delta S_{\text{Univers}} \geq 0,$$

c'est-à-dire :

$$T_{\text{pièce}} \geq \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Dans le cadre des hypothèses du problème, nous pouvons en conclure que l'effet THOMSON ne peut se manifester que si la température de la pièce est supérieure à la température moyenne du fil.

B.8. Exprimons les valeurs de α et β en fonction de T_0 et $e(T_0)$.

$$\frac{de}{dT} = \alpha - 2\beta T \quad \Leftrightarrow \quad T_0 = \frac{\alpha}{2\beta}.$$

D'autre part,

$$e(T_0) = (T_0 - T_2) [\alpha - \beta(T_0 + T_2)] = \beta (T_0 - T_2)^2.$$

Ainsi,

$$\begin{cases} \alpha = \frac{2T_0 e(T_0)}{(T_0 - T_2)^2} \\ \beta = \frac{e(T_0)}{(T_0 - T_2)^2} \end{cases}.$$

Application Numérique :

$$\boxed{\alpha = 2.55 \cdot 10^{-2} \text{ V K}^{-1} \quad \text{et} \quad \beta = 2.11 \cdot 10^{-5} \text{ V K}^{-2}}.$$