

*mini*  
**INTERROS**

MPSI-PCSI-PTSI

MP-MP\*-PC-PC\*-PT-PT\*

# SUP-SPÉ

## Thermodynamique

*Roland Bouffanais*

**Des exercices  
flash**

avec **r** penses  
en vis- -vis  
pour s'entra  
ner  
mentalement  
et s'autocorriger

**Un ouvrage  
astucieux**

emporter  
partout

PREPAMATH

## 1. Introduction à la thermodynamique

### Systèmes thermodynamiques et milieu extérieur

- Un *système matériel* est étudié dans le cadre de la thermodynamique lorsque la *température* est un paramètre essentiel.
- Le système est défini par la donnée d'une surface matérielle ou immatérielle, le séparant du reste de l'univers : le *milieu extérieur*.
- Un système est dit *ouvert* lorsqu'il peut échanger avec le milieu extérieur de l'énergie et de la matière.

*Exemple* Une pièce d'une maison dont les portes ou les vitres sont ouvertes.

- Il est dit *fermé*, lorsque les échanges de matière sont impossibles. Alors seuls les échanges énergétiques peuvent avoir lieu.

*Exemple* Une pièce d'une maison dont les portes *et* les vitres sont fermées.

- Un système est *isolé* lorsqu'il n'échange avec le milieu extérieur ni matière, ni énergie.

*Exemple* Une pièce d'une maison dont les portes *et* les vitres sont fermées, et possédant des murs calorifugés.

### L'équilibre thermodynamique

Dans le cadre de la thermodynamique physique, l'équilibre chimique est toujours réalisé. Il y a équilibre thermodynamique lorsque *l'équilibre mécanique et l'équilibre thermique* sont simultanément atteints.

### Les paramètres d'état

Pour étudier *macroscopiquement* l'équilibre thermodynamique d'un système, il est nécessaire de connaître un *petit* nombre de paramètres macroscopiques : ce sont *les paramètres d'état*.

*Exemple* Pour un fluide, on peut choisir comme paramètres d'état la température  $T$ , la pression  $P$  et le volume molaire  $V_m$ .

### Équation d'état

À l'équilibre, les paramètres d'état ne sont pas des grandeurs *indépendantes*. La relation existant entre ces paramètres est appelée *équation d'état*.

*Exemple* Pour une mole d'un gaz parfait, on a  $PV_m = RT$ , où  $R$  est la constante des gaz parfaits.

## Grandeurs extensives et intensives

- Les grandeurs *extensives* sont liées aux dimensions du système, et proportionnelles à la quantité de matière de ce dernier. Donc, lors de la réunion de deux systèmes, elles sont *additives*.

*Exemple* Le volume  $V$ , la masse  $m$ , etc.

- Les grandeurs *intensives* sont définies en chaque point du système, et sont indépendantes de la quantité de matière de ce dernier.

*Exemple* La masse volumique  $\rho$ , le volume molaire  $V_m$ , la pression  $P$ , la température  $T$ , etc.

## Les transformations

Une transformation est un processus physico-chimique faisant évoluer un système d'un *état d'équilibre* (1) vers un autre *état d'équilibre* (2).

### Transformations quasi-statiques

Durant une transformation quasi-statique, l'équilibre thermodynamique du système est réalisé. Donc, à chaque instant, le système est en *équilibre mécanique et en équilibre thermique*; i.e. :

$$P = P_{\text{ext}} \quad \text{et} \quad T = T_{\text{ext}}$$

où  $P$  et  $T$  sont respectivement la pression et la température du système et  $P_{\text{ext}}$  et  $T_{\text{ext}}$  respectivement la pression et la température du milieu extérieur au niveau de l'interface avec le système. Pour ce faire, le système évolue de façon lente et continue.

*Exemple* Une compression très lente d'un piston.

### Transformations réversibles

Ce sont des transformations quasi-statiques telles qu'à chaque instant, il est possible de revenir à l'état d'équilibre antérieur. Ce type de transformation est un modèle idéal, ne représentant pas la réalité.

### Transformations irréversibles

Pour ce type de transformation, il est impossible pour le système de revenir à l'état d'équilibre précédent. Ces transformations peuvent être *brutales* (donc non quasi-statiques), ou bien *lentes* avec *dissipation d'énergie* (donc non réversibles).

*Exemple* Une compression rapide d'un piston dans une pompe à vélo.

*Remarque* Dans la plupart des cas, les transformations étudiées sont à la fois quasi-statiques et réversibles. Dans le cas général, une transformation réversible est quasi-statique par définition, mais la proposition inverse est fausse.

# Exercices

## Exercice 1. *Vrai ou faux : l'équilibre*

1. Un système en équilibre thermique est en équilibre thermodynamique.
2. Pression et température d'un système ne sont définies que lorsque le système est en équilibre thermodynamique.
3. L'équilibre thermique d'un système est plus rapide à s'établir que l'équilibre mécanique.
4. Pression et volume d'un fluide peuvent varier de façon indépendante.
5. L'équation d'état d'un gaz parfait  $PV_m - RT = 0$ , n'est satisfaite qu'à l'équilibre thermodynamique.

## Exercice 2. *Vrai ou faux : les transformations*

1. Une transformation réversible est telle qu'à chaque instant l'équilibre thermodynamique est réalisé.
2. Une transformation isotherme n'est pas une transformation quasi-statique.
3. Une transformation quasi-statique peut être irréversible.
4. Une transformation dans laquelle des frottements interviennent peut être quasi-statique.
5. Le mélange de deux gaz est un processus quasi-statique et réversible.

## Exercice 3. *Grandeurs intensives et extensives*

Les grandeurs suivantes, relatives à un système thermodynamique, sont-elles intensives ou extensives ?

- La pression  $P$ , la température  $T$ , le volume  $V$ , le volume molaire  $V_m$ , la fraction molaire  $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$  d'un constituant ( $i$ ) du système.
- La masse  $m$ , la masse volumique  $\rho$ , la quantité de mouvement  $\vec{p}$  du système, le moment cinétique (par rapport au point  $O$ )  $\vec{\sigma}_0$ .
- La force pressante exercée par le système sur une paroi.
- Si le système est un fil, la longueur  $L$  du fil.

1. *Faux.* L'équilibre thermodynamique est réalisé lorsque l'équilibre thermique *et* mécanique le sont. Dans le cadre de la thermodynamique chimique, l'équilibre chimique doit également être réalisé.
2. *Vrai.* La définition de la pression et de la température n'a de sens que pour un système en équilibre thermodynamique.
3. *Faux.* Aucun résultat général n'existe sur ce point. Certains systèmes évoluent plus rapidement mécaniquement que thermiquement.
4. *Faux.* L'équation d'état du fluide relie les différents paramètres d'état, dont la pression et la température.
5. *Vrai.* Les paramètres d'état pression  $P$  et température  $T$  ne sont définis qu'à l'équilibre.

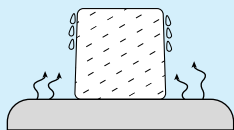
1. *Vrai.* Une transformation réversible est quasi-statique, donc à chaque instant l'équilibre thermodynamique est réalisé.
2. *Faux.* Une transformation isotherme est réversible, donc quasi-statique.
3. *Vrai.* Si une transformation quasi-statique a lieu, avec dissipation d'énergie par exemple, elle sera irréversible.
4. *Vrai.* Les frottements n'empêchent pas l'équilibre thermodynamique d'être réalisé à chaque instant.
5. *Faux.* Il peut être quasi-statique (suivant le mode opératoire), mais ne peut en aucun cas être réversible. Le phénomène de *diffusion* est irréversible par essence.

- Les grandeurs suivantes sont *intensives* de part leur définition, et sont définies en chaque point du système : la pression  $P$ , la température  $T$ , le volume molaire  $V_m$ , la fraction molaire  $x_i$ , la masse volumique  $\rho$ .
- Les grandeurs suivantes sont *extensives* car elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système et/ou dépendent des dimensions du système : le volume  $V$ , la masse  $m$ , la quantité de mouvement  $\vec{p} = m\vec{v}$ , le moment cinétique (par rapport au point  $O$ )  $\vec{\sigma}_O = \vec{OM} \wedge m\vec{v}$ .  
La force pressante exercée par le système sur une paroi et, si le système est un fil, la longueur  $L$  du fil, sont également des grandeurs extensives.

# Exercices

## Exercice 4. *Systèmes ouverts ou fermés*

On considère un bloc de glace en fusion, déposé sur une plaque chauffante. On suppose que l'eau n'est présente que sous forme liquide et solide (on néglige la formation de vapeur d'eau).



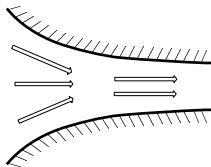
Montrer que suivant le choix de la surface (immatérielle) délimitant le système du milieu extérieur, le système ainsi formé peut être soit ouvert, soit fermé.

## Exercice 5. *Écoulement d'un fluide dans une tuyère*

On désire étudier l'écoulement d'un fluide dans une tuyère indéformable, et de section variable (*figure ci-contre*).

Dans cette expérience, le problème est de définir un système *fermé*.

Proposer un choix de surface (immatérielle) pour délimiter un système fermé.



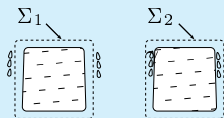
## Exercice 6. *Systèmes isolés*

1. Quel est le seul système rigoureusement isolé?
2. Quelles hypothèses permettent de supposer qu'un système est *pseudo-isolé*?

On définit les surfaces suivantes :

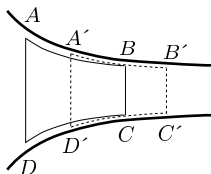
- la surface  $\Sigma_1$  contient toute l'eau sous forme de glace,
- et la surface  $\Sigma_2$ , contenant la glace *et* toute l'eau issue de la fusion de la glace.

Le système ( $S_1$ ) délimité par la surface  $\Sigma_1$  est *ouvert*, car la glace est en fusion, donc de l'eau liquide s'échappe de  $\Sigma_1$ . En revanche, le système ( $S_2$ ) défini par  $\Sigma_2$  est *fermé* car la quantité de matière du système ne varie pas au cours du temps.



Dans l'étude d'un écoulement, la seule façon de définir un système *fermé* à partir du fluide est de choisir une surface qui le *suit* au cours de son mouvement.

On considère la surface  $\Sigma_t$  qui, à l'instant  $t$ , contient la mole de fluide en  $(ABCD)$  (figure ci-dessus). À l'instant  $t' = t + \Delta t$ , la mole de fluide est contenue dans la surface  $\Sigma_{t'}$  qui est en  $(A'B'C'D')$ .



Donc l'ensemble des surfaces  $\Sigma_t$  définissent un système fermé d'une mole de fluide. La forme des surfaces  $\Sigma_t$  évolue au cours du temps, pour s'adapter aux contraintes physiques subies par la mole de fluide (section variable, variation de pression, échauffement...).

1. En toute rigueur, le seul système isolé est *l'univers*.
2. Si on suppose que les parois du système étudié sont *imperméables* aux particules le constituant, alors les transferts de matière vers le milieu extérieur sont impossibles. Si on suppose de plus que ces parois sont fixes et adiabatiques (i.e. les transferts de chaleur vers l'extérieur sont impossibles), les échanges d'énergie mécanique et thermique sont alors impossibles. On peut donc supposer qu'un système vérifiant les hypothèses décrites ci-dessus est *pseudo-isolé*.

# Exercices

## Exercice 7. *Quelques transformations usuelles*

Caractériser chacune des transformations suivantes :

- isotherme, isochore, isobare ;
- monobare, monotherme.

Pour ce faire, on précisera la nature quasi-statique, réversible ou irréversible, et également l'évolution du paramètre d'état en relation avec chacune des transformations.

## Exercice 8. *Quasi-statique ou réversible ?*

1. Donner un exemple de transformation quasi-statique et irréversible.
2. Les processus suivants sont-ils réversibles ?
  - Le mélange de deux gaz.
  - La diffusion d'une vapeur (un parfum par exemple) dans l'air.
  - La compression d'un gaz (une pompe à vélo par exemple).

## Exercice 9. *Équation d'état d'un fluide*

On s'intéresse à un fluide (gaz ou liquide) quelconque.

1. Donner une forme générale de l'équation d'état de ce fluide quelconque.
2. En déduire la variation  $dT$  de la température du fluide en fonction des variations  $dV_m$  et  $dP$  du volume molaire et de la pression du fluide.



Les transformations « iso- » sont *réversibles*, donc *quasi-statiques*.

Les transformations « mono- » sont *non quasi-statiques*, mais pas nécessairement irréversibles.

Transformation	isotherme	isochore	isobare
Caractéristique du système	$T = C^{\text{te}}$ à tout instant	$V_m = C^{\text{te}}$ à tout instant	$P = C^{\text{te}}$ à tout instant
Transformation	monotherme		monobare
Caractéristique du système	$T = C^{\text{te}}$ à l'instant initial et final		$P = C^{\text{te}}$ à l'instant initial et final
Caractéristique du milieu extérieur	$T_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$ à tout instant		$P_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$ à tout instant

- La compression lente d'un gaz enfermé dans un piston est une transformation quasi-statique. Si des frottements (sources d'irréversibilité) interviennent au niveau du contact piston-paroi, la transformation sera également irréversible.
- Le mélange de deux gaz est une transformation *irréversible* même s'il n'y a pas de réaction chimique entre les deux gaz.
  - La diffusion d'une vapeur dans l'air est également un processus *irréversible*, car il est impossible de revenir à l'état d'équilibre antérieur sans l'intervention d'un opérateur extérieur.
  - La compression d'un gaz peut être réversible ou irréversible suivant le mode opératoire.

- Il existe plusieurs choix possibles de paramètres d'état pour décrire un fluide. Le choix usuel est composé des paramètres d'état suivants :  $(P, V_m, T)$ , et l'équation d'état générale du fluide s'écrit alors :

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

- En posant  $f'_X = \frac{\partial f}{\partial X}$ , il vient :  $df = f'_P dP + f'_{V_m} dV_m + f'_T dT = 0$ .

Donc si  $f'_T \neq 0$ , la variation  $dT$  de la température du fluide s'écrit :

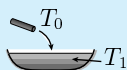
$$dT = -\frac{1}{f'_T} (f'_P dP + f'_{V_m} dV_m)$$

Cette relation met en évidence le lien entre les variations de température et les variations de la pression et du volume molaire du fluide.

# Exercices

## Exercice 10. Refroidissement d'un barreau

Un barreau métallique à la température  $T_0 = 298$  K ( $25^\circ$  C) est jeté dans un lac dont la température est  $T_1 = 280$  K ( $7^\circ$  C) (figure ci-contre).

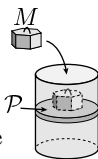


1. Quelle hypothèse raisonnable est-il possible de faire sur l'évolution de la température du lac ?
2. La transformation subie par le barreau est-elle quasi-statique ? Justifier.

## Exercice 11. Compression d'un gaz dans un piston

Un piston ( $\mathcal{P}$ ), de masse négligeable, ferme un cylindre contenant un gaz en équilibre thermodynamique.

On place alors sur le piston une masse  $M$  (figure ci-contre).



1. Caractériser la transformation subie par le gaz.
2. Décrire un processus quasi-statique faisant passer du même état initial au même état final.

## Exercice 12. Étude mésoscopique d'un système

1. Définir ce que l'on appelle l'échelle mésoscopique.
2. Préciser l'intérêt de faire une étude mésoscopique d'un système thermodynamique.

1. Lorsque le barreau métallique entre en contact avec le lac, il y a un *transfert thermique* du barreau (source « chaude ») vers le lac (source « froide »). Donc la température de l'eau du lac, au voisinage du barreau, va augmenter. Mais si on tient compte de la grande quantité d'eau contenue dans le lac, cette variation de température va être infime. Il est alors raisonnable de supposer que l'évolution du lac est *isotherme*.
2. L'évolution de la température du barreau est brutale, car elle passe de 298 K à 280 K en un instant. Il s'agit donc d'un processus *non quasi-statique*, car le barreau n'est pas en équilibre thermique à l'instant où il pénètre dans le lac.

1. Le système est en équilibre thermodynamique jusqu'à ce que l'on pose la masse  $M$  sur le piston ( $\mathcal{P}$ ). À l'instant qui suit le dépôt de la masse  $M$  sur le piston ( $\mathcal{P}$ ), le système n'est plus en équilibre thermodynamique. Donc cette compression n'est pas quasi-statique.
2. Pour comprimer le gaz du même état initial vers le même état final, et de façon quasi-statique, il faut déposer successivement sur le piston,  $N$  poids de masse  $M/N$ , avec  $N$  le plus « grand possible ». Le modèle théorique pour la transformation quasi-statique *limite*, consiste à prendre  $N \rightarrow \infty$ .

1. L'échelle mésoscopique est une *échelle intermédiaire* entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique. À cette échelle, les éléments de volume d'un système sont petits macroscopiquement, mais contiennent un grand nombre de particules microscopiquement.
2. L'étude mésoscopique d'un système thermodynamique donne accès aux valeurs d'une grandeur intensive en chaque point du système, et ce en moyennant cette grandeur sur des volumes à cette échelle, qui entourent le point où l'on désire connaître la grandeur.

## 2. Théorie cinétique

Dans tout ce qui suit, on considère un système gazeux ( $S$ ), fermé, en équilibre thermodynamique, de volume  $V$  et constitué de  $N$  molécules identiques. On note  $n$  le nombre de moles du système ( $S$ ), et  $n_v = \frac{dN}{dV}$  la densité particulière de ( $S$ ). On admet qu'en l'absence de champ extérieur, ( $S$ ) est *homogène*. Alors la densité particulière est la même en tout point de ( $S$ ) et vaut :

$$n_v = \langle n_v \rangle = N/V$$

### Hypothèses sur la distribution des vitesses

- Elle est supposée *isotrope* (i.e. toutes les directions sont équivalentes) :

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle$$

À l'équilibre *statistique*,  $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0 \Rightarrow \langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$

- Elle est supposée *homogène*, donc toutes les grandeurs moyennes sont les mêmes en tout point.
- La *vitesse moyenne*  $\bar{v}$  des molécules de ( $S$ ) est définie par  $\bar{v} = \langle |\vec{v}| \rangle$ , où  $|\vec{v}| = v$  est le module du vecteur vitesse.
- La *vitesse quadratique moyenne*  $u$  des molécules de ( $S$ ) est définie par :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

### Le gaz parfait monoatomique

#### Définition

Le système ( $S$ ) est un *gaz parfait monoatomique* si les particules le constituant sont des *atomes* supposés *ponctuels* et *sans interaction* entre eux. De plus, la distribution des vitesses de ces atomes vérifie les propriétés précédentes (isotropie et homogénéité).

*Exemple* Les gaz d'hélium, d'argon et de néon sont de bons exemples de gaz parfaits monoatomiques.

#### Pression cinétique

Pour ce type de gaz  $P = \frac{1}{3}n_v m u^2$  ou  $PV = \frac{1}{3}n M u^2$

$m$  étant la masse des atomes du gaz et  $M$  la masse molaire du gaz.

#### Énergie cinétique moyenne $\bar{\mathcal{E}}_c$ par particule

$$\bar{\mathcal{E}}_c = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m u^2$$

**Température cinétique**

Elle mesure l'énergie cinétique moyenne par particule à l'équilibre thermodynamique. On admettra qu'une théorie statistique donne  $\bar{\mathcal{E}}_c = \frac{3}{2}k_B T$ , ce qui permet de définir la *température cinétique* par :

$$\boxed{\bar{\mathcal{E}}_c = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T} \quad \text{ou} \quad \boxed{u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}}$$

**Énergie interne du gaz parfait monoatomique**

L'énergie interne  $\mathcal{U}$  du système ( $S$ ), est l'énergie cinétique *moyenne* de l'ensemble des  $N$  atomes :  $\mathcal{U} = \bar{\mathcal{E}}_{cS} = N\bar{\mathcal{E}}_c = \frac{1}{2}Nmu^2 = \frac{3}{2}Nk_B T$ .

Sachant que  $R = \mathcal{N}_A k_B$ , on aboutit à :  $\boxed{\mathcal{U} = \frac{3}{2}nRT}$

**Équation d'état du gaz parfait monoatomique**

En combinant les définitions cinétiques de la pression et de la température

$$\boxed{P = n_v k_B T \quad \text{ou} \quad PV_m = RT}$$

**Le gaz parfait****Équation d'état du gaz parfait**

L'équation d'état d'un gaz parfait *quelconque* est :  $\boxed{PV_m = RT}$

**Énergie interne du gaz parfait**

Elle s'écrit  $\boxed{U(T) = nC_{v_m}(T)T}$ , où  $C_{v_m}$  est la capacité calorifique molaire à volume constant du gaz parfait considéré.

**Les gaz réels**

Le comportement d'un gaz réel aux faibles pressions se rapproche de celui du gaz parfait. Le *gaz de Van Der Waals* (V.D.W) est un cas particulier de gaz réel.

**Équation d'état du gaz de V.D.W**

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

$b$  étant le *covolume* et  $P_m = -a/V_m^2$  la *pression moléculaire*.

**Énergie interne du V.D.W**

$$\boxed{U(T, V) = nC_{v_m}(T)T - \frac{n^2 a}{V}}$$

# Exercices

## Exercice 13. *Vrai ou faux*

1. La vitesse moyenne d'un gaz au repos est nulle.
2. On peut écrire  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \langle v \rangle$ .
3. Pour définir le Kelvin (K) par rapport au degré Celsius, on donne à la température du point triple de l'eau la valeur  $T_T = 273,16$  K.
4. L'unité légale de pression est le bar.
5. L'équilibre statistique des grandeurs thermodynamiques est indépendant de l'équilibre thermodynamique.

## Exercice 14. *Vrai ou faux : gaz parfaits et gaz réels*

1. Dans le modèle du gaz parfait, on néglige la taille des molécules constituant le gaz.
2. Il existe une interaction attractive à courte distance entre les molécules d'un gaz parfait.
3. La pression moléculaire au sein d'un gaz réel est négative.
4. L'énergie interne d'un gaz parfait se résume à l'énergie cinétique de translation.
5. L'énergie interne d'un gaz réel ne dépend que de la température.

## Exercice 15. *Données générales*

1. Donner des exemples de gaz parfaits monoatomiques.
2. Donner un ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne d'un gaz d'hélium à température ambiante ( $M_{\text{He}} = 4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
3. Décrire, d'un point de vue mécanique, la notion de vitesse d'agitation thermique des molécules d'un gaz.

1. *Faux.* Pour un gaz au repos, c'est le vecteur vitesse moyenne qui est nulle :  $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$ , et non pas la valeur moyenne  $\bar{v}$ , du module du vecteur vitesse.
2. *Faux.* La vitesse quadratique moyenne  $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  est différente de la vitesse moyenne  $\langle v \rangle$ .
3. *Vrai.* La température du point triple de l'eau sert bien de référence pour le Kelvin.
4. *Faux.* C'est le Pascal (Pa), et  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .
5. *Faux.* L'équilibre thermodynamique est lié à l'équilibre statistique. Ce ne sont pas deux équilibres indépendants.

1. *Vrai.* Les molécules d'un gaz parfait sont supposées *ponctuelles*.
2. *Faux.* Les molécules d'un gaz parfait sont supposées *sans interaction*.
3. *Vrai.* En effet, elle tient compte de l'interaction attractive des molécules entre elles.
4. *Vrai.* On néglige toute interaction, donc toute énergie potentielle d'interaction, donc :  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_c$ .
5. *Faux.* L'énergie interne d'un gaz réel dépend de la température et du volume molaire (ou de la pression, du fait de l'équation d'état  $f(P, V_m, T) = 0$ ).

1. Les gaz inertes (He, Ne, Ar, Kr) sont de bons exemples de gaz parfaits monoatomiques.
2. D'après la définition de la température cinétique, la vitesse quadratique moyenne

$$\text{d'un gaz d'hélium est } u_{\text{He}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{\text{He}}}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{He}}}}.$$

Pour  $T = 298 \text{ K}$ , on obtient numériquement  $u_{\text{He}} \simeq 1363 \text{ m.s}^{-1}$ .

3. Appliquons la loi de composition des vitesses (cf. *Mini Interros Sup & Spé Mécanique*) à la vitesse  $\vec{v}_i$  d'une molécule ( $i$ ) du gaz :  $\vec{v}_i = \vec{v}_G + \vec{v}_i^*$ , où  $\vec{v}_G$  est la vitesse du centre  $G$  du référentiel barycentrique  $\mathcal{R}^*$  et  $\vec{v}_i^*$  la vitesse de la molécule ( $i$ ) dans  $\mathcal{R}^*$ . La vitesse  $\vec{v}_G$  traduit le *mouvement d'ensemble* du gaz, et la vitesse  $\vec{v}_i^*$ , l'*agitation thermique*.

# Exercices

## Exercice 16. $C_p$ d'un gaz parfait monoatomique

On définit l'enthalpie  $\mathcal{H}$  d'un système à partir de son énergie interne de la façon suivante :  $\mathcal{H} = \mathcal{U} + PV$ .

1. Sachant que la capacité calorifique molaire à pression constante est  $C_{p,m} = \left( \frac{\partial \mathcal{H}_m}{\partial T} \right)_P$ , déterminer la valeur de cette dernière pour un gaz parfait monoatomique.
2. En déduire le rapport  $\gamma = C_p/C_v$  des capacités calorifiques à pression constante et à volume constant.

## Exercice 17. Équation d'état d'un gaz réel

Soit un gaz dont le volume molaire  $V_m$  vérifie :

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{T^2} \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T = -T\Phi(P)$$

où  $a$  est une constante positive et  $\Phi$  est une fonction de la pression. Déterminer la fonction  $\Phi$ , puis l'équation d'état de ce gaz réel.

## Exercice 18. Transformation isotherme

On considère une transformation isotherme d'une mole d'un gaz faisant passer d'un état d'équilibre (0) caractérisé par les paramètres d'état  $(P_0, V_0, T_0)$ , à un état d'équilibre (1), caractérisé par  $(P_1, V_1, T_1 = T_0)$ .

Déterminer la variation d'énergie interne  $\Delta \mathcal{U} = \mathcal{U}_1 - \mathcal{U}_0$  au cours de cette transformation si :

1. le gaz est parfait ;
2. le gaz est un gaz de Van Der Waals.



L'équation d'état du gaz parfait (monoatomique ou non) est  $PV_m = RT$ , donc son enthalpie molaire  $\mathcal{H}_m$  s'écrit :

$$\mathcal{H}_m = \mathcal{U}_m + PV_m = C_{v_m}(T)T + RT.$$

1. On peut conclure que l'enthalpie d'un gaz parfait quelconque ne dépend que de la température. Et pour un gaz parfait *monoatomique*,  $C_{v_m}(T)$  vaut  $\frac{3}{2}R$ . Donc

$$\mathcal{H}_m = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT \text{ et}$$

$$C_{p_m} = \left( \frac{\partial \mathcal{H}_m}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{d\mathcal{H}_m}{dT} \right) = \frac{5}{2}R.$$

2. À l'aide du 1., on obtient:  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{p_m}}{C_{v_m}} = \frac{5R/2}{3R/2} = \frac{5}{3}$ .

Intégrons la dérivée partielle de  $V_m$  par rapport à la température :

$$V_m = \int \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P dT = \frac{RT}{P} - \frac{a}{T} + C(P) \quad (1)$$

(1) étant l'équation d'état du gaz. Il reste à déterminer la fonction  $C(P)$ .

Dérivons alors l'équation (1) par rapport à  $P$ , à  $T$  constante :

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} + C'(P) \quad (2)$$

Comparons avec l'énoncé:  $-\frac{RT}{P^2} + C'(P) = -T\Phi(P)$ . On en déduit  $C'(P) = 0$ , donc  $C(P) = C = C^{\text{te}}$  et  $\Phi(P) = R/P^2$ .

1. Le gaz est parfait: l'énergie interne d'une mole s'écrit  $\mathcal{U} = C_v(T)T$ . Donc l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Alors, au cours d'une transformation *isotherme* ( $T = T_0 = C^{\text{te}}$ ), l'énergie interne est constante, donc :

$$\Delta \mathcal{U} = \mathcal{U}_1(T_0) - \mathcal{U}_0(T_0) = 0.$$

2. Le gaz est un gaz de Van Der Waals, donc:  $\mathcal{U}(T, V) = C_v(T)T - \frac{a}{V}$ .

La variation d'énergie interne au cours de cette transformation isotherme ( $T = T_0$ ) est :

$$\Delta \mathcal{U} = \mathcal{U}_1(T_0, V_1) - \mathcal{U}_0(T_0, V_0) = -\frac{a}{V_1} + \frac{a}{V_0}.$$

# Exercices

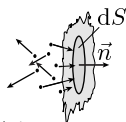
## Exercice 19. Vitesses quadratiques moyennes

1. Rappeler la définition de la vitesse quadratique moyenne  $u$ .
2. Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, exprimer  $u$  en fonction de la masse molaire  $M$  du gaz et de la température  $T$ .
3. On appelle  $u_z$  la vitesse quadratique moyenne suivant l'axe ( $z'z$ ). Déterminer le lien entre  $u_z$  et  $u$ .

On précisera bien les hypothèses utilisées.

## Exercice 20. Chocs de molécules sur une paroi

Soit un élément de surface  $dS$  de la paroi d'une enceinte contenant un gaz parfait de densité particulaire  $n_v$  (figure ci-contre). On suppose que les chocs des molécules sur la paroi sont élastiques.



1. Quelle est la condition pour qu'une molécule de vitesse  $\vec{v}$  du gaz entre en collision avec  $dS$ , dans un intervalle de temps  $\delta t$ .
2. Quelle est la variation de quantité de mouvement de l'élément de surface  $dS$ , lorsqu'une molécule entre en collision avec ce dernier?

## Exercice 21. Modèle simple pour la pression cinétique

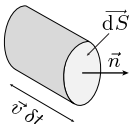
Le cadre de cet exercice est celui de l'exercice précédent.

Le nombre  $dn_v(v_z)$  de molécules par unité de volume, ayant leur vitesse suivant la normale  $\vec{e}_z$  à l'élément  $dS$  comprise entre  $v_z$  et  $v_z + dv_z$ , est  $dn_v(v_z) = n_v g(v_z) dv_z$ .

1. Déterminer la variation de quantité de mouvement  $\delta\vec{p}$  de l'élément  $dS$  de la paroi pendant un intervalle de temps  $\delta t$ .
2. En déduire la pression cinétique  $P$ , sachant que  $\frac{\delta\vec{p}}{\delta t} = P dS \vec{e}_z$ .  
On utilisera le résultat démontré dans l'exercice 20.

- La vitesse quadratique moyenne s'écrit  $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ .
- Pour un gaz parfait monoatomique, la définition de la température cinétique est  $\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$ , donc  $u = \sqrt{3k_B T/m}$ . Or  $M = N_A m$  et  $R = N_A k_B$ , on en déduit  $u = \sqrt{3RT/M}$ .
- Pour une molécule de vitesse  $\vec{v}$ :  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ , donc en prenant la valeur moyenne de cette égalité, on trouve la relation suivante sur les vitesses quadratiques moyennes:  $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ .  
L'isotropie de la distribution des vitesses des molécules d'un gaz permet d'affirmer  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$  soit  $u_x^2 = u_y^2 = u_z^2$ .  
On aboutit à la relation suivante:  $u_z^2 = \frac{u^2}{3}$  ou  $u_z = \frac{u}{\sqrt{3}}$ .

- Pour qu'une molécule de vitesse  $\vec{v}$  entre en collision avec  $dS$ , dans un intervalle de temps  $\delta t$ , il faut qu'elle soit contenue dans le cylindre s'appuyant sur  $dS$ , de génératrice  $\vec{v} \delta t$  avec  $v_z > 0$  (figure ci-contre).
- Pour un choc élastique où  $\vec{v}'$  est la vitesse après le choc, la composante normale de la vitesse est changée en son opposée ( $v'_z = -v_z$ ), et la composante tangentielle n'est pas modifiée ( $v'_x = v_x$  et  $v'_y = v_y$ ). La variation de quantité de mouvement  $\Delta \vec{p}$  de l'élément de surface  $dS$  étant opposée à celle de la molécule, on obtient :  
$$\Delta \vec{p} = -m(\vec{v}' - \vec{v}) = -m(v'_z - v_z)\vec{e}_z = 2mv_z\vec{e}_z.$$



- D'après l'exercice 20, question 1., le nombre de particules dont la vitesse suivant ( $z'z$ ) est  $v_z$ , à  $dv_z$  près, et qui entrent en collision avec  $dS$  pendant  $\delta t$  est  $dn_v(v_z)\{(\vec{v} \delta t \cdot \vec{e}_z) dS\}$ , où  $(\vec{v} \delta t \cdot \vec{e}_z) dS$  est le volume du cylindre.  
Alors la quantité de mouvement transférée à  $dS$  par les particules dont la vitesse suivant ( $z'z$ ) est  $v_z$  à  $dv_z$  près, vaut :  
$$\Delta \vec{p}(v_z) = (2mv_z\vec{e}_z) dn_v(v_z) (v_z \delta t dS)$$
  
La variation totale de quantité de mouvement  $\delta \vec{p}$  s'obtient en sommant sur les vitesses  $v_z$  positives, car seules les particules telles que  $v_z$  est positif peuvent entrer en collision avec  $dS$ . On trouve :

$$\delta \vec{p} = 2mn_v(\delta t dS) \vec{e}_z \int_0^{+\infty} v_z^2 g(v_z) dv_z.$$

- Cette intégrale valant  $u_z^2/2$  (intégrale d'une fonction paire), on en déduit la pression cinétique  $P = n_v m u_z^2 = \frac{1}{3}n_v m u^2$  à l'aide de l'exercice 19, question 3.

# Exercices

## Exercice 22. Distribution des vitesses de Maxwell

La distribution des vitesses de Maxwell d'un gaz de  $N$  molécules de masse  $m$ , en équilibre à la température  $T$ , est la suivante :

$$dN(v) = N \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 dv$$

où  $dN(v)$  représente le nombre de molécules du gaz dont le module de la vitesse est compris entre  $v$  et  $v + dv$ .

Déterminer, pour cette distribution des vitesses, la vitesse moyenne  $\bar{v}$  et la vitesse quadratique moyenne  $u$ .

On utilisera les valeurs des intégrales données dans l'exercice suivant.

## Exercice 23. Comparaison de vitesses caractéristiques

Le cadre de cet exercice est le même que celui de l'exercice précédent.

1. Déterminer la vitesse la plus probable  $v_p$ .
2. À l'aide de l'exercice précédent, comparer  $\bar{v}$  et  $v_p$  à  $u$ .
3. Comparer la valeur de la vitesse quadratique moyenne  $u$  issue du calcul de l'exercice précédent, et celle issue de la définition de la température cinétique d'un gaz parfait monoatomique. Commenter.

On rappelle la valeur des intégrales suivantes :

$$I = \int_0^{+\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2} \quad \text{et} \quad J = \int_0^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

## Exercice 24. Distribution de Maxwell en énergie

La loi de distribution des vitesses des molécules du gaz considéré dans cet exercice est encore celle de Maxwell (cf. exercice 22).

Ce gaz est constitué de  $N$  molécules, le nombre  $dN(\mathcal{E}_c)$  de molécules ayant leur énergie cinétique comprise entre  $\mathcal{E}_c$  et  $\mathcal{E}_c + d\mathcal{E}_c$  est telle que  $dN(\mathcal{E}_c) = N\rho(\mathcal{E}_c)d\mathcal{E}_c$ .

1. Expliciter la fonction  $\rho(\mathcal{E}_c)$  représentant la *distribution énergétique* des molécules du gaz.
2. Déterminer, *sans calcul*, la valeur de l'énergie cinétique moyenne du gaz.

Par définition :  $\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v \, dN(v)$  et  $u^2 = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v^2 \, dN(v)$ .

En posant  $\alpha = \frac{m}{2k_B T}$  et  $\beta = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}$ , on peut écrire :

$$\bar{v} = \beta \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\alpha v^2} \, dv = \beta I \quad \text{et} \quad u^2 = \beta \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\alpha v^2} \, dv = \beta J.$$

En utilisant les valeurs de  $I$  et  $J$  données à la fin de l'exercice 23, et en remplaçant  $\alpha$  et  $\beta$  par leurs valeurs, on trouve :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad \text{et} \quad u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

1. La vitesse la plus probable  $v_p$  rend *maximale* la distribution des vitesses  $dN(v)$ , soit  $\frac{d^2 N}{dv^2}(v_p) = 0$ . Le calcul donne  $v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ .
2. Les résultats précédents permettent d'exprimer la vitesse moyenne et la vitesse la plus probable en fonction de la vitesse quadratique moyenne :  

$$\bar{v} = \sqrt{8/3\pi} u = 0,92 u \quad \text{et} \quad v_p = \sqrt{2/3} u = 0,81 u.$$
3. La vitesse quadratique moyenne  $u$ , calculée dans l'exercice précédent, est la même que celle issue de la définition de la température cinétique. Cela tient au fait que la valeur de l'énergie cinétique moyenne ( $\frac{3}{2}k_B T$ ), donnée dans le cours, est en réalité calculée avec la distribution des vitesses de Maxwell.

1. Pour obtenir  $dN(\mathcal{E}_c)$  à partir de la distribution des vitesses de Maxwell  $dN(v)$ , il faut effectuer le changement de variable suivant :

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2}mv^2 \Leftrightarrow v = \sqrt{2\mathcal{E}_c/m}, \quad \text{et} \quad d\mathcal{E}_c = mv \, dv \Leftrightarrow dv = d\mathcal{E}_c / \sqrt{2m\mathcal{E}_c},$$

$$dN(\mathcal{E}_c) = N \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c}{k_B T}\right) 4\pi \left( \frac{2\mathcal{E}_c}{m} \right) \frac{d\mathcal{E}_c}{\sqrt{2m\mathcal{E}_c}}.$$

$$\text{En identifiant, on trouve } \rho(\mathcal{E}_c) = \frac{1}{N} \frac{dN(\mathcal{E}_c)}{d\mathcal{E}_c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\mathcal{E}_c}}{(k_B T)^{3/2}} e^{-\mathcal{E}_c/k_B T}.$$

2. L'énergie cinétique moyenne calculée avec cette distribution est la même que celle calculée avec la distribution des vitesses de Maxwell ( $\bar{\mathcal{E}}_c = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$ ). Seul un changement de variable a été effectué pour exprimer la distribution en fonction de  $\mathcal{E}_c$  plutôt qu'en fonction du module de la vitesse.

# Exercices

## Exercice 25. Le gaz réel de Dieterici

Dans un domaine de température et de pression donné, le comportement d'un gaz réel se rapproche de celui du gaz de Dieterici. L'équation d'état de ce gaz s'écrit (pour  $n$  moles) :

$$P(V - nb) = nRT \exp\left(-\frac{na}{RTV}\right), \text{ avec } a = C^{\text{te}} > 0$$

1. Déterminer l'équation d'état *approchée* de ce gaz, dans un domaine de faibles pressions. On fera un développement limité approprié, au premier ordre.
2. Montrer que dans le cas limite où  $P \rightarrow 0$ , on retrouve l'équation d'état d'un gaz parfait.

## Exercice 26. Point critique du gaz de Van Der Waals

L'équation d'état d'un gaz de Van Der Waals est :

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

Le gaz de Van Der Waals possède un *point critique*, qui est le point d'inflexion d'une courbe isotherme sur un diagramme  $P = f(V_m)$ . Déterminer les coordonnées  $(P_c, V_{m_c}, T_c)$  de ce point critique.

## Exercice 27. Le gaz de Van Der Waals

1. Rappeler les caractéristiques d'un gaz de Van Der Waals. On les comparera à celles du modèle de gaz parfait.
2. Donner une interprétation microscopique des termes correctifs de *pression moléculaire* et de *covolume* dans l'équation d'état du gaz de Van Der Waals par rapport à celle du gaz parfait.

1. Dans le domaine des faibles pressions,  $P \rightarrow 0$ , donc  $V \rightarrow \infty$ . On applique alors un développement limité à l'ordre 1 en  $1/V$  de l'équation d'état :

$$PV = \frac{nRT}{1 - nb/V} \exp\left(-\frac{na}{RTV}\right).$$

Avec  $\frac{1}{1 - nb/V} \simeq 1 + \frac{nb}{V}$  et  $\exp\left\{-\frac{na}{RTV}\right\} \simeq \left(1 - \frac{na}{RTV}\right)$ , on obtient :

$$PV \simeq nRT \left(1 + \frac{n}{V} \left\{b - \frac{a}{RT}\right\}\right).$$

2. Lorsque  $P \rightarrow 0$ , donc  $V \rightarrow \infty$ , le terme correctif en  $n/V$  dans l'équation précédente disparaît ; on retrouve alors l'équation d'état du gaz parfait :

$$PV = nRT.$$

L'existence du point critique se traduit mathématiquement par :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T (T_c, V_{m,c}) = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T (T_c, V_{m,c}) = 0.$$

$$\text{Or } \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}.$$

On obtient facilement  $V_{m,c} = 3b$ , puis  $T_c = \frac{8a}{27bR}$ . En remplaçant ces valeurs dans l'équation d'état, on trouve :  $P_c = \frac{a}{27b^2}$ .

1. Dans le modèle du gaz de Van Der Waals, les molécules sont assimilées à des *sphères dures* de rayon  $r_0$  (gaz parfait : molécules *ponctuelles*) et on prend en compte l'interaction *attractive* entre les molécules du gaz (gaz parfait : molécules sans interaction).
2. En assimilant les molécules à des *sphères dures*, on modélise l'interaction *répulsive* à courte distance et le *covolume molaire*  $b$  représente ainsi le volume propre des molécules :  $b = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \mathcal{N}_A$ . Donc le volume molaire accessible à une molécule n'est plus  $V_m$  mais  $V_m - b$ .

La pression moléculaire  $P_m = -a/V_m^2$  rend compte des interactions *attractives* entre molécules du gaz. Si  $P$  est la pression totale, alors la pression cinétique  $P_c$  s'écrit :  $P_c = P - P_m = P + \frac{a}{V_m^2}$ .

# Exercices

## Exercice 28. Équipartition de l'énergie

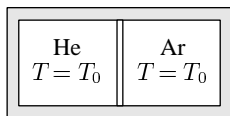
Pour faire une étude énergétique d'un gaz de dichlore  $\text{Cl}_2$  (molécules diatomiques) à température ambiante, il faut tenir compte des degrés de liberté de rotation et de vibration des molécules.

On admet que statistiquement, on peut associer l'énergie  $\frac{1}{2}k_B T$  pour chaque degré de liberté de translation et de rotation d'une molécule, et l'énergie  $k_B T$  pour ceux de vibration.

Déterminer alors pour ce gaz, à cette température, la capacité calorifique molaire à volume constant  $C_{v_m}$ .

## Exercice 29. Mélange de gaz parfaits monoatomiques

On mélange une mole d'hélium et une mole d'argon, les deux gaz étant initialement en équilibre thermodynamique à la même température  $T = T_0$  (figure ci-contre).



- Déterminer le rapport des vitesses quadratiques moyennes de l'hélium et de l'argon, lorsque le mélange des deux gaz est en équilibre thermodynamique. ( $M_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Ar}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ .)
- Le résultat précédent serait-il différent, si les deux gaz étaient initialement à des températures différentes ?

## Exercice 30. Densités de probabilité

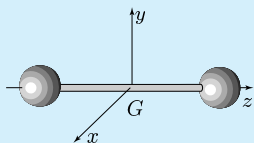
Dans le cas général, le nombre de particules d'un gaz contenant  $N$  particules de masse  $m$ , dont le module de la vitesse est compris entre  $v$  et  $v + dv$ , est  $dN(v) = Nf(v)dv$ .

De même, le nombre de particules du gaz ayant leur vitesse suivant l'axe ( $z'z$ ) égale à  $v_z$  à  $dv_z$  près est  $dN(v_z) = Ng(v_z)dv_z$ .

Sachant que  $g(v_z) = \lambda \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right)$  et en tenant compte de l'isotropie de la distribution des vitesses, trouver la distribution  $f(v)$ . (On ne cherchera pas à expliciter  $\lambda$ .)



Une molécule de dichlore possède 3 degrés de liberté de *translation* suivant  $(G_x)$ ,  $(G_y)$  et  $(G_z)$ , 2 degrés de liberté de *rotation* autour de  $(G_x)$  et  $(G_y)$ , et 1 degré de liberté de *vibration* le long de  $(G_z)$  (figure ci-contre).



On en déduit qu'à température ambiante, l'énergie moyenne  $\bar{\mathcal{E}}$  d'une molécule de dichlore est  $\bar{\mathcal{E}} = 3 \times \frac{1}{2}k_B T + 2 \times \frac{1}{2}k_B T + 1 \times k_B T = \frac{7}{2}k_B T$ . On obtient cette valeur en sommant sur tous les degrés de liberté *accessibles* à la molécule, à température ambiante.

L'énergie interne d'une mole de dichlore valant  $\mathcal{U} = N_A \bar{\mathcal{E}}$ , on a ici :

$$\mathcal{U} = \frac{7}{2}N_A k_B T = \frac{7}{2}RT \quad \text{et donc} \quad C_{v,m} = \frac{7}{2}R.$$

1. Les deux gaz étant à la même température initialement, ils sont donc en équilibre thermique et ils le resteront lors du mélange. Alors, à l'équilibre thermodynamique, la température du mélange est encore  $T_0$ . Pour les molécules d'hélium et d'argon, on peut alors écrire :

$$\frac{1}{2}m_{\text{He}}u_{\text{He}}^2 = \frac{3}{2}k_B T_0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}m_{\text{Ar}}u_{\text{Ar}}^2 = \frac{3}{2}k_B T_0$$

En formant le rapport de ces deux égalités, on trouve :

$$\frac{u_{\text{He}}^2}{u_{\text{Ar}}^2} = \frac{m_{\text{Ar}}}{m_{\text{He}}} = \frac{M_{\text{Ar}}}{M_{\text{He}}} \Rightarrow \frac{u_{\text{He}}}{u_{\text{Ar}}} = \sqrt{\frac{40}{4}} \simeq 3,16.$$

2. Si les deux gaz sont initialement à des températures différentes à l'équilibre thermodynamique, leur température sera la même ( $T_1$  par exemple) et le raisonnement du 1. reste valable en remplaçant  $T_0$  par  $T_1$ .

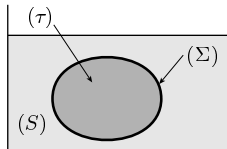
Le nombre de particules du gaz  $d^3 N(\vec{v})$ , dont le *vecteur* vitesse est égale à  $\vec{v}$  à  $d\vec{v}$  près, est tel que :  $\frac{d^3 N(\vec{v})}{N} = \frac{dN(v_x)}{N} \cdot \frac{dN(v_y)}{N} \cdot \frac{dN(v_z)}{N}$ , car les distributions de probabilité pour  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  sont *indépendantes*.

L'*isotropie* de l'espace des vitesses nous permet d'affirmer que les distributions des vitesses suivant  $(x'x)$ ,  $(y'y)$  et  $(z'z)$  sont les mêmes, alors  $d^3 N(\vec{v}) = N g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_x dv_y dv_z$  (même fonction  $g$ ). En intégrant  $d^3 N(\vec{v})$  sur les angles  $\theta$  et  $\varphi$  de l'espace des vitesses (isotropie), on obtient  $dN(\vec{v}) = dN(v) = N g(v)g(v)g(v)4\pi v^2 dv$ , car  $g(v_x)g(v_y)g(v_z) = \lambda^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$  n'est fonction que de  $v$ . En identifiant, on trouve la distribution suivante :

$$f(v) = \lambda^3 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right).$$

## 3. Statique des fluides

Dans tout ce qui suit, on considère un fluide *au repos* et en *équilibre thermodynamique*. On détermine un système ( $S$ ) par le choix d'une surface ( $\Sigma$ ) délimitant un volume  $\tau$  (figure ci-contre).



### Définition mécanique de la pression

Soit  $d\vec{F}_{f \rightarrow (S)}$  la force élémentaire exercée par le fluide (autre que ( $S$ )) sur un élément de surface  $dS$  de ( $\Sigma$ ), dont le vecteur unitaire normal  $\vec{n}_{\text{ext}}$  est orienté de ( $S$ ) vers le fluide extérieur.

La pression en tout point  $M$  du fluide est définie de la façon suivante :

$$d\vec{F}_{f \rightarrow (S)} = -P(M) dS \vec{n}_{\text{ext}}$$

On définit ainsi la pression *en tout point* du fluide, car le choix du système ( $S$ ) et donc de la surface ( $\Sigma$ ) est *arbitraire*.

*Exemple* Pression exercée par l'eau d'un fleuve sur les parois d'un barrage.

### Bilan des forces agissant sur ( $S$ )

#### Forces volumiques

Un élément de volume  $d\tau$  de ( $S$ ) est soumis à des forces *volumiques*  $d\vec{F}_v$ , modélisant les interactions à longue distance avec des champs extérieurs :  $d\vec{F}_v = \vec{f}_v d\tau$ , où  $\vec{f}_v$  est la densité volumique de forces.

*Exemple* Pour le champ de pesanteur,  $d\vec{F}_v = dm \vec{g} = \rho \vec{g} d\tau$ , donc  $\vec{f}_v = \rho \vec{g}$ .

#### Forces de surface

Un élément de surface  $dS$  de ( $\Sigma$ ) est soumis à une force *surfaccique*  $d\vec{F}_s$ , modélisant les interactions à courte distance entre les particules au voisinage de  $dS$  :  $d\vec{F}_s = \vec{f}_s dS$ ,

où  $\vec{f}_s$  est la densité surfaccique de forces. Pour un fluide *au repos*,  $\vec{f}_s = -P(M) \vec{n}_{\text{ext}}$ . Le système ( $S$ ) est alors soumis à la force totale  $\vec{F} = \vec{F}_v + \vec{F}_s$  :

$$\vec{F} = \iiint_{\tau} \vec{f}_v d\tau + \oint_{\Sigma} \vec{f}_s dS$$

*Exemple* Pour une masse  $m$  plongée dans un fluide :  $\vec{F} = m\vec{g} + \vec{F}_s$ .

## Modélisation volumique des forces pressantes

En admettant que  $\vec{F}_s = \oint_{\Sigma} -P(M) d\vec{S} = \iiint_{\tau} -\overrightarrow{\text{grad}}P(M) d\tau$ , on met en évidence une *équivalence* entre les densités de forces suivantes :

$$\vec{f}_s = -P(M) \vec{n}_{\text{ext}} \Leftrightarrow \vec{f}_v = -\overrightarrow{\text{grad}}P(M)$$

*Remarque* Cet équivalent volumique des forces de pression n'est qu'une *modélisation mathématique* sans réalité physique.

## Relation fondamentale de la statique des fluides

- Le principe fondamental de la dynamique appliqué à un élément de volume  $d\tau$  de fluide au repos dans un référentiel galiléen donne :

$$d\vec{F}_v + d\vec{F}_s = \vec{0} \Leftrightarrow \vec{f}_v - \overrightarrow{\text{grad}}P = \vec{0}$$

- Pour un fluide dans le champ de pesanteur :  $\rho\vec{g} - \overrightarrow{\text{grad}}P = \vec{0}$ .

## Applications

### Cas des fluides incompressibles et homogènes dans le champ de pesanteur

Pour de tels fluides, la masse volumique  $\rho$  est une *constante au sein du fluide*. En choisissant le vecteur unitaire  $\vec{e}_z$  suivant la verticale *ascendante* :

$$\rho\vec{g} = -\rho g\vec{e}_z = -\overrightarrow{\text{grad}}(\rho g z) \Rightarrow \overrightarrow{\text{grad}}(P - \rho g z) = \vec{0}$$

Le champ de pression s'écrit alors :  $P(z) = P(z_0) - \rho g(z - z_0)$ .

### L'atmosphère isotherme

On assimile l'atmosphère terrestre à un gaz parfait de température  $T_0 = C^{\text{te}}$ . Alors l'équilibre dans le champ de pesanteur s'écrit :

$$\overrightarrow{\text{grad}}P = -\rho g\vec{e}_z, \text{ avec } P = \rho \frac{RT_0}{M} \Rightarrow P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right)$$

Le facteur  $\exp(-Mgz/RT_0)$  traduit la « compétition » entre l'énergie potentielle de pesanteur ( $\mathcal{E}_p(z) = Mgz$ ) d'une mole d'air, et l'énergie « d'agitation thermique » molaire ( $RT_0$ ). Ce facteur *statistique*  $\exp(-\mathcal{E}/k_B T)$ , appelé *facteur de Boltzmann*, généralisable à tout système en équilibre à la température  $T$ , donne la *probabilité d'occupation* du niveau d'énergie  $\mathcal{E}$ .

### Théorème et poussée d'Archimède

La résultante des forces pressantes (poussée d'Archimède) agissant sur un corps *immergé* dans un fluide, ou un système de fluides *au repos*, est opposée au poids du ou des fluides déplacés.

# Exercices

## Exercice 31. *Vrai ou faux : les fluides*

1. Un fluide au repos n'est pas nécessairement en équilibre thermodynamique.
2. Dans un fluide au repos, toutes les molécules du fluide sont au repos.
3. Une *particule fluide* est une molécule du fluide considéré.
4. Un fluide possède *un volume propre*.
5. Il est possible de modéliser toutes les forces agissant sur un fluide par une densité volumique et une densité surfacique de forces.

## Exercice 32. *Vrai ou faux*

1. La relation fondamentale de la statique des fluides est une relation *locale*, donc valable en chacun des points du fluide.
2. La densité surfacique de forces dans un fluide est toujours dirigée suivant la normale à la surface considérée.
3. On peut calculer le travail des forces pressantes à l'aide de l'équivalent volumique  $\vec{f}_v = -\overrightarrow{\text{grad}}P$ .
4. Pour un fluide incompressible et homogène au repos dans le champ de pesanteur, la relation  $P + \rho gz = C^{\text{te}}$  n'est vraie que si  $z$  est mesuré suivant la verticale *ascendante*.

## Exercice 33. *Statique en référentiel non galiléen*

1. Comment est modifiée la relation fondamentale de la statique des fluides, si le fluide est au repos dans un référentiel *non galiléen*?
2. Exprimer le théorème d'Archimède pour un solide placé dans un fluide au repos dans un référentiel *non galiléen*.

1. *Vrai*. Dans le cas général, il n'existe pas de corrélation entre ces deux états caractéristiques d'un fluide.
2. *Faux*. Un fluide est au repos si  $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$ , mais les particules du fluide n'ont pas une vitesse nulle.
3. *Faux*. Une particule fluide est un volume de fluide  $d\tau$  à l'échelle mésoscopique (cf. exercice 12).
4. *Faux*. Seuls les liquides possèdent un volume propre ; les gaz ont tendance à occuper tout le volume qui leur est offert.
5. *Faux*. Les phénomènes *capillaires*, dus à la *tension superficielle*, donnent naissance à des forces dites *de ligne*, non modélisables par une densité volumique ou surfacique de forces.

1. *Vrai*. Cette relation est applicable en tout point du fluide, contrairement à une relation dite *intégrale*, du type  $\vec{F} = \vec{F}_v + \vec{F}_s$  ou  $\vec{F} = \iiint_{\tau} \vec{f}_v d\tau + \oint_{\Sigma} \vec{f}_s dS$ , valable pour le système dans sa *globalité*.
2. *Faux*. Si le fluide n'est pas au repos, la densité surfacique de forces possède une composante tangentielle due à la viscosité du fluide.
3. *Faux*. L'équivalent volumique n'est valable que pour le calcul de la résultante et du moment des forces pressantes.
4. *Vrai*. Si  $z$  est mesuré suivant la verticale *descendante*, la relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit :  $P - \rho g z = C^{te}$ .

1. Un élément de fluide, de volume  $d\tau$ , au repos dans un référentiel non galiléen, est soumis aux forces volumiques  $d\vec{F}_v = \vec{f}_v d\tau$ , aux forces de surface modélisées par  $-\text{grad}P d\tau$ , et également aux forces d'inertie  $d\vec{F}_i$ . Ces dernières sont des forces volumiques auxquelles on associe la densité volumique de forces d'inertie  $\vec{f}_{v_i}$ . La relation fondamentale de la statique des fluides dans ce référentiel s'écrit alors  $\vec{f}_v + \vec{f}_{v_i} - \text{grad}P = \vec{0}$ .
2. La démonstration du théorème d'Archimède utilise le fait que la résultante des forces pressantes  $\vec{\Pi}$ , agissant sur le solide, est la même que celle agissant sur le *fluide déplacé*. Or pour ce dernier l'équilibre dans le référentiel non galiléen s'écrit  $\vec{\Pi} + m\vec{g} + \vec{F}_i = \vec{0}$ , où  $m$  est la masse du *fluide déplacé* et  $\vec{F}_i$  les forces d'inertie. Donc la poussée d'Archimède dans ce référentiel est  $\vec{\Pi} = -m\vec{g} - \vec{F}_i$ .

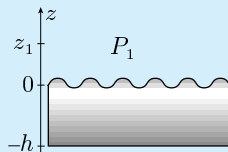
# Exercices

## Exercice 34. Océan et atmosphère isotherme

Un océan de profondeur  $h$  est en équilibre avec une atmosphère isotherme à la température  $T_0$  (figure ci-contre). On suppose que l'eau de mer est un fluide incompressible, et que l'air de l'atmosphère suit la loi des gaz parfaits.

Sachant que la pression à l'altitude  $z_1$  est  $P_1$ , déterminer la pression au niveau de l'interface atmosphère-océan (plan  $z = 0$ ).

En déduire la pression au fond de l'océan.



## Exercice 35. Magnéto-hydrodynamique des plasmas

Un plasma est un milieu totalement ionisé (formé d'électrons et d'ions) que l'on peut, sous certaines hypothèses, assimiler à un fluide chargé de densité volumique de charges  $\rho_{\text{elec}}$ .

On applique un champ électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B}$  constants et uniformes sur l'ensemble du plasma.

1. Déterminer la densité volumique de forces de Lorentz  $\vec{f}_{vL}$  traduisant l'interaction du plasma avec les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$ .
2. Est-il possible d'écrire une relation fondamentale de la statique des fluides pour un plasma soumis à un champ électromagnétique ( $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$ ) ? Justifier votre réponse.

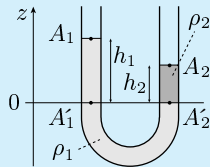
## Exercice 36. Liquides non miscibles

On introduit 2 liquides *non miscibles* et *incompressibles* dans un tube en U. Les masses volumiques de ces liquides sont différentes et notées  $\rho_1$  et  $\rho_2$  (figure ci-contre).

Connaissant la taille du tube en U, on peut supposer que la pression atmosphérique est uniforme et vaut  $P_0$ .

On repère la surface libre dans chacune des branches du tube en U à partir de l'interface entre les deux liquides (altitude  $z = 0$ ).

Trouver la relation *simple* liant les hauteurs  $h_1$  et  $h_2$  et les masses volumiques  $\rho_1$  et  $\rho_2$ .



Pour l'océan et l'air de l'atmosphère isotherme, la relation fondamentale de la statique des fluides projetée sur la verticale ( $z/z$ ) ascendante donne  $dP = -\rho g dz$ , avec  $\rho = \frac{PM}{RT_0}$  pour l'air (gaz parfait), et  $\rho = \rho_{\text{eau}} = C^{\text{te}}$  pour l'eau de l'océan (liquide incompressible).

En intégrant cette relation dans l'air, on trouve  $P_0 = P(z = 0)$  au niveau de l'interface:  $\int_{P_1}^{P_0} \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0} \int_{z_1}^0 dz \Rightarrow P_0 = P_1 \exp\left(\frac{Mgz_1}{RT_0}\right)$ .

De même, en intégrant dans l'eau, on trouve au fond de l'océan, à l'altitude  $z = -h$  ( $h$  est une profondeur, donc une grandeur positive):

$$P(z = -h) = P_0 + \rho_{\text{eau}}gh = P_1 \exp\left(\frac{Mgz_1}{RT_0}\right) + \rho_{\text{eau}}gh.$$

- Un élément de volume  $d\tau$  de plasma, de vitesse  $\vec{v}$ , possède la charge  $dq = \rho_{\text{élec}}d\tau$ . Il est donc soumis à la force de Lorentz élémentaire:

$$d\vec{F}_{v_L} = dq(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) = \rho_{\text{élec}}(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})d\tau$$

La densité volumique de force de Lorentz  $\vec{f}_{v_L}$  s'obtient à partir de la force  $d\vec{F}_{v_L}$  par  $d\vec{F}_{v_L} = \vec{f}_{v_L}d\tau$ . Donc, en introduisant le vecteur densité de courant électrique  $\vec{j}_{\text{élec}} = \rho_{\text{élec}}\vec{v}$  (cf. *Mini Interros Sup Électrocinétique*), on aboutit à:

$$\vec{f}_{v_L} = \rho_{\text{élec}}\vec{E} + \vec{j}_{\text{élec}} \wedge \vec{B}.$$

- Il est impossible d'écrire une relation de *statique* pour un plasma en interaction avec un champ électrique et magnétique, car la force de Lorentz met en *mouvement* les porteurs de charges.

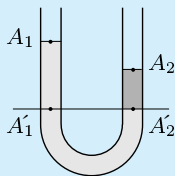
Notons  $A_1$  et  $A_2$  des points de la surface libre des liquides (1) et (2) (de masses volumiques  $\rho_1$  et  $\rho_2$ ) respectivement, et notons  $A'_1$  (resp.  $A'_2$ ) un point du liquide (1) (resp. (2)) à l'altitude  $z = 0$ .

La relation fondamentale de la statique des fluides, dans le cas d'un fluide *incompressible*, s'écrit:  $P + \rho gz = C^{\text{te}}$ , avec  $z$  mesuré suivant la verticale ascendante  $\uparrow$ .

Si l'on applique cette relation au liquide (1) entre les points  $A_1$  et  $A'_1$ , on obtient  $P_{A'_1} = P_{A_1} + \rho_1 gh_1 = P_0 + \rho_1 gh_1$ , car  $P_{A_1} = P_0$ .

De même, dans le liquide (2), en évaluant  $P + \rho_2 gz$  aux points  $A_2$  et  $A'_2$ , on trouve  $P_{A'_2} = P_{A_2} + \rho_2 gh_2 = P_0 + \rho_2 gh_2$ , car  $P_{A_2} = P_0$ .

Les points  $A'_1$  et  $A'_2$  étant à la même altitude, on a alors  $P_{A'_1} = P_{A'_2}$ , et les deux relations ci-dessus donnent  $\rho_1 h_1 = \rho_2 h_2$ .



# Exercices

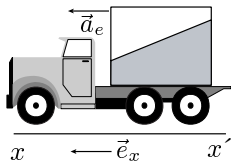
## Exercice 37. Surfaces isobares d'un fluide (1)

1. Rappeler les caractéristiques du vecteur  $\overrightarrow{\text{grad}}f$ , où  $f$  est une fonction des variables d'espace.
2. Donner la relation fondamentale de la statique des fluides sous forme locale, et en déduire *sans calcul*, la forme des surfaces isobares pour un fluide soumis au champ de pesanteur terrestre  $\vec{g}$ .

## Exercice 38. Surfaces isobares d'un fluide (2)

Un récipient contenant un fluide supposé *incompressible* est posé sur un camion en accélération uniforme  $\vec{a}_e = a_e \vec{e}_x$  suivant l'axe ( $x'x$ ) (figure ci-contre).

On étudie le fluide dans le référentiel ( $\mathcal{R}'$ ) lié au chariot.

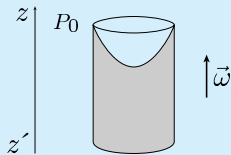


1. Quelle est, dans le référentiel ( $\mathcal{R}'$ ), la densité volumique de force d'inertie  $\vec{f}_{v_i}$  ?
2. En déduire la forme des surfaces isobares de ce fluide dans le récipient.

## Exercice 39. Surface libre d'un fluide en rotation

Un récipient cylindrique contenant un fluide *incompressible* est en rotation à la vitesse angulaire constante  $\omega$  autour de son axe ( $z'z$ ) (figure ci-contre).

La pression de l'air au dessus du fluide est uniforme et vaut  $P_0$ .



1. On étudie le fluide dans le référentiel ( $\mathcal{R}'$ ) lié au cylindre en rotation. Caractériser les forces d'inertie agissant sur le fluide.
2. Donner l'équation et la forme de la surface libre du fluide.



- La différentielle de la fonction  $f$  peut s'obtenir à partir du vecteur  $\overrightarrow{\text{grad}}f$  par la relation  $df = \overrightarrow{\text{grad}}f \cdot d\overrightarrow{M}$ , où  $d\overrightarrow{M}$  est un déplacement élémentaire du point  $M$  où est calculée la différentielle de  $f$ . Alors, pour une surface ( $f = C^{\text{te}}$ ), on a  $df = 0 \Rightarrow \overrightarrow{\text{grad}}f \perp d\overrightarrow{M}$ , ce qui signifie que  $\overrightarrow{\text{grad}}f$  définit une normale aux surfaces ( $f = C^{\text{te}}$ ).
- La relation fondamentale de la statique des fluides dans un référentiel galiléen, pour un fluide dans le champ de pesanteur, et sous forme locale s'écrit  $\overrightarrow{\text{grad}}P = \rho\vec{g}$ . Donc les surfaces isobares ( $P = C^{\text{te}}$ ) sont perpendiculaires au vecteur  $\vec{g} = -g\vec{e}_z$  (cf. 1.), elles sont alors confondues avec les surfaces ( $z = C^{\text{te}}$ ).

- Le référentiel ( $\mathcal{R}'$ ) lié au chariot est non galiléen. Alors, dans ( $\mathcal{R}'$ ), tout élément de fluide, de volume  $d\tau$ , est soumis à la force d'inertie d'entraînement élémentaire (la force d'inertie de Coriolis étant nulle) :

$$d\vec{F}_{ie} = -dm \vec{a}_e = -\rho \vec{a}_e d\tau, \text{ alors } \vec{f}_{v_i} = \vec{f}_{v_{ie}} = -\rho \vec{a}_e.$$

L'accélération du chariot est uniforme, et le fluide incompressible, donc :

$$\vec{a}_e = a_e \vec{e}_x = \overrightarrow{\text{grad}}(a_e x) \Rightarrow \vec{f}_{v_{ie}} = -\overrightarrow{\text{grad}}(\rho a_e x).$$

- Dans ( $\mathcal{R}'$ ), le fluide est au repos, donc  $\rho\vec{g} + \vec{f}_{v_{ie}} - \overrightarrow{\text{grad}}P = \vec{0}$ . En notant que  $\rho\vec{g} = -\overrightarrow{\text{grad}}(\rho g z)$ , on aboutit à  $\overrightarrow{\text{grad}}(P + \rho g z + \rho a_e x) = \vec{0}$ , soit  $P + \rho g z + \rho a_e x = C^{\text{te}}$ . Les surfaces isobares sont donc des droites d'équation  $g z + a_e x = C^{\text{te}}$ .

- Dans ( $\mathcal{R}'$ ), un élément de fluide de volume  $d\tau$  est soumis à la force d'inertie d'entraînement élémentaire  $d\vec{F}_{ie}$ , la force d'inertie de Coriolis étant nulle, avec :

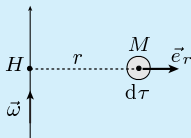
$$d\vec{F}_{ie} = -dm \vec{a}_e = -dm \vec{\omega} \wedge \vec{r} = dm \omega^2 \overrightarrow{HM} = \rho \omega^2 r \vec{e}_r d\tau$$

(cf. mécanique), donc  $\vec{f}_{v_i} = \vec{f}_{v_{ie}} = \rho \omega^2 r \vec{e}_r$ .

Le fluide étant incompressible et la vitesse angulaire  $\omega$  constante, la densité volumique de forces d'inertie s'écrit :

$$\vec{f}_{v_{ie}} = \rho \omega^2 r \vec{e}_r = +\overrightarrow{\text{grad}}(\rho \omega^2 \frac{r^2}{2}).$$

- Dans ( $\mathcal{R}'$ ), le fluide est au repos, donc  $\overrightarrow{\text{grad}}(P + \rho g z - \rho \omega^2 r^2 / 2) = \vec{0}$  (cf. 38, 2.), soit  $P + \rho g z - \rho \omega^2 r^2 / 2 = C^{\text{te}} = P_0 + \rho g h$  (calcul de la constante au point A, voir figure). Alors l'équation de la surface libre où  $P = P_0$ , est celle du paraboloïde  $r^2 + \frac{2g}{\omega^2}(h - z) = 0$ .



# Exercices

## Exercice 40. *Fluide compressible*

On considère un fluide maintenu à température constante, dont la compressibilité est caractérisée par le *coefficient de compressibilité isotherme* noté  $\chi_T$ ,

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

1. Exprimer le coefficient  $\chi_T$  en fonction de la masse volumique  $\rho$  et de la pression  $P$  du fluide.
2. Donner les variations de la masse volumique  $\rho$  du fluide en fonction de la pression  $P$ , si le coefficient  $\chi_T$  est une constante.
3. Que devient le résultat du 2. pour un fluide faiblement compressible à des pressions peu élevées ?

## Exercice 41. *Pression dans un fluide compressible*

Le fluide étudié dans cet exercice est caractérisé par un coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  constant (cf. *exercice précédent*). On connaît la loi de variation de la masse volumique  $\rho$  en fonction de la pression  $P$  :

$$\rho = \rho_0 (1 + \chi_T (P - P_0))$$

où  $\rho_0$  et  $P_0$  sont respectivement la masse volumique et la pression à l'altitude  $z = 0$ .

Déterminer la loi de variation de la pression  $P(z)$  en fonction de la cote  $z$  et des grandeurs introduites ci-dessus.

## Exercice 42. *Atmosphère à gradient de température*

Dans ce modèle de l'atmosphère terrestre, on prend en compte la décroissance de la température avec l'altitude  $z$ . On suppose en première approximation, que cette décroissance est linéaire avec l'altitude  $z$  mesurée suivant la verticale *ascendante* :

$$T = T_0(1 - az), \quad \text{avec } a = C^{\text{te}} > 0.$$

Déterminer le champ de pression  $P(z)$ , si l'air constituant l'atmosphère est assimilable à un gaz parfait et si l'on suppose connue la pression  $P_0$  à l'altitude  $z = 0$ .

Vérifier que si l'on prend  $a = 0$ , on retrouve le champ de pression de l'atmosphère isotherme.

1.  $\chi_T$  est une grandeur intensive, donc on considère la particule fluide de masse  $m = \rho V$ , se trouvant au point où l'on veut calculer  $\chi_T$  :

$$\chi_T = -\frac{\rho}{m} \left( \frac{\partial(m/\rho)}{\partial P} \right)_T = +\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T.$$

2. La température du fluide et  $\chi_T$  sont constants, donc :

$$\frac{d\rho}{\rho} = \chi_T dP \Rightarrow \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{\rho} = \chi_T \int_{P_0}^P dP \Rightarrow \rho = \rho_0 \exp(\chi_T(P - P_0)).$$

3. Pour un fluide faiblement compressible soumis à des pressions peu élevées,  $\chi_T P \ll 1 \Rightarrow \exp(\chi_T(P - P_0)) \simeq 1 + \chi_T(P - P_0)$ , le résultat du 2. devient  $\rho = \rho_0(1 + \chi_T(P - P_0))$ .

La statique des fluides donne  $\rho \vec{g} - \overrightarrow{\text{grad}} P = \vec{0}$ , et projetée suivant les axes ( $x'x$ ) et ( $y'y$ ) :  $\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0$ , donc  $P$  ne dépend que de  $z$ .

Suivant l'axe ( $z'z$ ) ascendant on obtient alors :  $-\rho g - \frac{dP}{dz} = 0$ , soit encore  $dP = -\rho g(1 + \chi_T(P - P_0))dz$ .

En séparant les variables  $P$  et  $z$ , et en intégrant on aboutit à :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{1 + \chi_T(P - P_0)} = \int_0^z -\rho_0 g dz \Rightarrow \frac{1}{\chi_T} \ln(1 + \chi_T(P - P_0)) = -\rho_0 g z$$

i.e.  $P(z) = P_0 + \frac{1}{\chi_T} (\exp(-\rho_0 g \chi_T z) - 1)$ .

Notons que si  $\chi_T \rightarrow 0$ , alors  $P(z) \simeq P_0 - \rho_0 g z$  (fluide incompressible).

La relation fondamentale de la statique des fluides appliquée à l'air donne  $dP = -\rho g dz$ .

En assimilant l'air à un gaz parfait, on peut écrire l'équation d'état suivante :  $P = \rho RT/M$ , où  $M$  est la masse molaire de l'air,  $\rho$  sa masse volumique et  $T = T_0(1 - az)$  sa température.

En séparant les variables  $P$  et  $z$  dans la relation de la statique :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0} \int_0^z \frac{dz}{1 - az} \Rightarrow \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{Mg}{aRT_0} \ln(1 - az),$$

i.e.  $\frac{P}{P_0} = (1 - az)^{Mg/aRT_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{Mg/aRT_0}$ .

Si  $a \rightarrow 0$  :  $\frac{Mg}{aRT_0} \ln(1 - az) \simeq -\frac{Mgz}{RT_0} \Rightarrow P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right)$ .

# Exercices

## Exercice 43. La poussée d'Archimède

Une boîte cubique d'arête  $L$  et de masse  $m_0$  est remplie d'hélium, fermée hermétiquement et posée à la surface d'un liquide incompressible de masse volumique  $\rho$ .

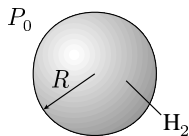
On suppose que la boîte pénètre le fluide d'une hauteur  $a$ .

1. Quelle est l'intensité de la force minimale qu'il faut exercer sur la boîte pour la faire pénétrer totalement dans le fluide ?
2. Ce résultat dépend-il du gaz enfermé dans la boîte ?

## Exercice 44. Ballon soumis à une pression uniforme

Soit un ballon sphérique de rayon  $R$ , rempli de dihydrogène  $H_2$  placé dans une atmosphère dont la pression est supposée *uniforme* à la valeur  $P_0$ .

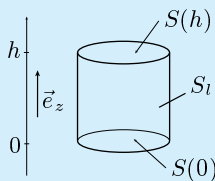
Calculer la poussée d'Archimède exercée par cette atmosphère sur le système (ballon + dihydrogène). Commenter le résultat.



## Exercice 45. Résultante des forces pressantes

Soit un cylindre métallique de section  $S$  et de hauteur  $h$ , et d'axe parallèle au vecteur  $\vec{e}_z$  (figure ci-contre).

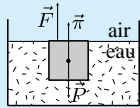
On suppose que la pression de l'atmosphère entourant le cylindre suit la loi de l'atmosphère isotherme :



$$P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right).$$

Déterminer la résultante des forces pressantes agissant sur le cylindre en fonction de  $h$ ,  $S$  et  $P(0)$ . Commenter le résultat.

La masse  $m$  du système ( $S$ ) (boîte + hélium) totalement immergé, est  $m = m_0 + \rho_{\text{He}}L^3$ . Ce dernier est donc soumis à trois forces : son poids  $m\vec{g}$ , la poussée d'Archimède  $\vec{\Pi}$  et la force  $\vec{F}$  (cf. figure ci-contre).



1. À l'équilibre, le principe fondamental de la dynamique appliqué à ( $S$ ) donne  $m\vec{g} + \vec{\Pi} + \vec{F} = \vec{0}$ . La poussée d'Archimède  $\vec{\Pi}$  est dirigée suivant la verticale ascendante  $\vec{e}_z$ , et d'intensité le poids du fluide déplacé, soit  $\vec{\Pi} = \rho L^3 g \vec{e}_z$ . On en déduit alors l'intensité de la force minimale  $F = -F\vec{e}_z$ , nécessaire pour maintenir ( $S$ ) totalement immergé :

$$F = (\rho - \rho_{\text{He}})gL^3 - m_0g.$$

2. Le résultat du 1. faisant intervenir  $\rho_{\text{He}}$ , il dépend donc du gaz enfermé dans la boîte. Mais il en dépend *faiblement*, car en pratique  $\rho_{\text{He}} \ll \rho$ .

Le théorème d'Archimède permet d'avoir accès *directement* à la *résultante des forces pressantes* (appelées poussées d'Archimède) agissant sur un système placé dans un fluide au repos.

Si on note  $\vec{\Pi}$  la poussée d'Archimède exercée par l'atmosphère sur le ballon de surface sphérique ( $\Sigma$ ), d'après la remarque précédente, on peut écrire :

$$\vec{\Pi} = \oint_{\Sigma} -P \, d\vec{S} = \oint_{\Sigma} -P_0 \, d\vec{S} = -P_0 \oint_{\Sigma} d\vec{S} = \vec{0}, \text{ avec } d\vec{S} = dS \vec{n}_{\text{ext}}, \text{ car dans}$$

cette atmosphère, la pression est uniforme à la valeur  $P_0$ . En effet, le flux du vecteur  $\vec{n}_{\text{ext}}$  à travers la sphère ( $\Sigma$ ) est nul pour des raisons de symétrie (associer  $-\vec{n}_{\text{ext}}$  à  $\vec{n}_{\text{ext}}$ ). Ce résultat met en évidence le fait que la poussée d'Archimède est une conséquence de la *non homogénéité* du champ de pression du fluide.

On note ( $\Sigma$ ) la surface du cylindre orientée suivant la normale extérieure  $\vec{n}_{\text{ext}}$  avec  $(\Sigma) = S(0) \cup S(h) \cup S_l$  (cf. figure énoncé).

Si on note  $\vec{\Pi}$  la résultante des forces pressantes, on a par définition :

$$\vec{\Pi} = \oint_{\Sigma} -P \, d\vec{S} = \iint_{S(0)} -P \, d\vec{S} + \iint_{S(h)} -P \, d\vec{S} + \iint_{S_l} -P \, d\vec{S}.$$

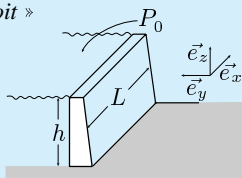
L'intégrale sur la surface  $S_l$  est nulle du fait de la symétrie cylindrique autour de l'axe du cylindre, et  $d\vec{S}(0) = -dS \vec{e}_z$ ,  $d\vec{S}(h) = dS \vec{e}_z$  suite à la convention *normale extérieure*. La pression étant constante sur les surfaces  $S(0)$  et  $S(h)$  ( $P = P(z)$ ), l'intégration donne :  $\vec{\Pi} = (P(0)S(0) - P(h)S(h))\vec{e}_z = (P(0) - P(h))S \vec{e}_z = (1 - \exp(-Mgh/RT))P(0)S \vec{e}_z$ .

$(1 - \exp(-Mgh/RT)) > 0 \Rightarrow \vec{\Pi}$  est une poussée verticale ascendante : c'est la poussée d'Archimède due à l'air.

# Exercices

## Exercice 46. Force exercée sur un barrage « droit »

Un barrage « droit » retient l'eau d'un fleuve dont la profondeur est  $h$  et la largeur  $L$ . On suppose que l'eau est incompressible et on note  $P_0$  la pression à la surface libre du fleuve (figure ci-contre).



Calculer la résultante  $\vec{F}$  des forces pressantes due à l'eau du fleuve, agissant sur le barrage. On commencera par rappeler l'expression du champ de pression de l'eau du fleuve.

## Exercice 47. Loi du nivellement barométrique

La statistique de Boltzmann nous donne la probabilité  $\mathcal{P}(\mathcal{E})$  pour qu'un système, en contact avec un thermostat à la température  $T$ , soit dans un état d'énergie  $\mathcal{E}$  :  $\mathcal{P}(\mathcal{E}) = \lambda \exp(-\mathcal{E}/k_B T)$ , avec  $\lambda = C^{\text{te}}$ .

On assimile l'air de l'atmosphère à un gaz parfait formé de « molécules » de masse  $m$ , à la température  $T$  uniforme.

À l'aide de la loi de Boltzmann, déterminer le nombre de molécules par unité de volume  $n_v$  du gaz se trouvant à l'altitude  $z$  (mesurée suivant la verticale ascendante), et retrouver le champ de pression de l'atmosphère isotherme. On adoptera la référence suivante pour l'énergie potentielle de pesanteur  $\mathcal{E}_p = mgz$  :  $\mathcal{E}_p(z = 0) = 0$ .

## Exercice 48. Le facteur de Boltzmann

Un cristal paramagnétique est constitué de  $N$  atomes possédant chacun un moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}$ . La mécanique quantique montre que, placé dans un champ magnétique extérieur uniforme  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ ,  $\vec{\mathcal{M}}$  peut s'orienter de deux façons possibles :

- suivant  $+\vec{e}_z$  :  $\vec{\mathcal{M}} = +\mathcal{M}\vec{e}_z \Rightarrow \mathcal{E}_{p+} = -\mathcal{M}B$  ;
- suivant  $-\vec{e}_z$  :  $\vec{\mathcal{M}} = -\mathcal{M}\vec{e}_z \Rightarrow \mathcal{E}_{p-} = +\mathcal{M}B$ ,

$\mathcal{E}_p$  étant l'énergie potentielle d'interaction avec le champ  $\vec{B}$ .

Ce cristal est en contact avec un thermostat à la température  $T$ . En utilisant la statistique de Boltzmann (cf. exercice précédent), déterminer et étudier en fonction de la température, le rapport  $N_+/N_-$  des populations de moment magnétique (+) et (-).

L'eau du fleuve étant supposée *incompressible*, sa masse volumique  $\rho$  est constante et le champ de pression est le suivant :  $P(z) = P_0 - \rho g(z - h)$ , où  $P_0$  est la pression au niveau de la surface libre du fleuve.

Soit  $(\Sigma)$  la surface du barrage en contact avec l'eau du fleuve. La force élémentaire exercée par l'eau du fleuve sur un élément de surface  $dS$  de  $(\Sigma)$  est  $d^2\vec{F} = -P(z)dS\vec{e}_y$ . En intégrant le long de  $(x'x)$ , entre  $x = 0$  et  $x = L$ , on trouve la force  $d\vec{F}$  exercée par l'eau sur une « épaisseur »  $dz$  de barrage centrée à l'altitude  $z$  :  $d\vec{F} = -P(z)L dz \vec{e}_y$ .

Pour obtenir  $\vec{F}$ , il faut intégrer  $d\vec{F}$  entre  $z = 0$  et  $z = h$  :

$$\vec{F} = \left( \int_0^h -(P(0) - \rho g(z - h))L dz \right) \vec{e}_y = - \left( P(0) + \rho g \frac{h}{2} \right) hL \vec{e}_y.$$

La probabilité  $\mathcal{P}(z)$  pour qu'une molécule du gaz se situe à l'altitude  $z$  est égale à la probabilité pour que cette molécule, au sein de l'atmosphère isotherme, possède l'énergie potentielle de pesanteur  $\mathcal{E}_p = mgz$ , donc :

$$\mathcal{P}(z) = \mathcal{P}(\mathcal{E}_p = mgz) = \lambda \exp(-mgz/k_B T).$$

Or le nombre de molécules par unité de volume  $n_v(z)$ , se trouvant à l'altitude  $z$ , est proportionnelle à  $\mathcal{P}(z)$  :  $n_v(z) = \lambda' \exp(-mgz/k_B T)$ . En introduisant la masse molaire  $M = \mathcal{N}_A m$ , et  $R = \mathcal{N}_A k_B$ , on peut écrire  $n_v(z) = \lambda' \exp(-Mgz/RT)$ . Finalement, l'identification de  $\lambda'$  à  $n_v(z = 0)$  donne  $n_v(z) = n_v(0) \exp(-Mgz/RT)$ .

L'équation d'état de l'air assimilé à un gaz parfait permet d'écrire  $P(z) = n_v(z)k_B T$ , on retrouve alors le champ de pression de l'atmosphère isotherme :  $P(z) = P(0) \exp(-Mgz/RT)$ .

D'après la statistique de Boltzmann, le nombre  $N_+$  d'atomes du cristal, dont le moment magnétique est  $\vec{M} = +M\vec{e}_z$ , est proportionnel au *facteur de Boltzmann*  $\exp(-\mathcal{E}_{p+}/k_B T)$ . De même, le nombre  $N_-$  est proportionnel à  $\exp(-\mathcal{E}_{p-}/k_B T)$ , avec le même facteur de proportionnalité que  $N_+$ .

$$\text{On a ainsi : } \left. \begin{array}{l} N_+ = \lambda \exp(+MB/k_B T) \\ N_- = \lambda \exp(-MB/k_B T) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{2MB}{k_B T}\right)$$

À basse température (i.e.  $k_B T \ll 2MB$ ) la formule précédente nous donne  $N_+ \gg N_-$ , ce qui signifie que les moments magnétiques des atomes tendent à *s'aligner* avec le champ magnétique extérieur  $\vec{B}$ .

À haute température (i.e.  $k_B T \gg 2MB$ ), on a  $\exp(2MB/k_B T) \simeq 1 \Rightarrow N_+ \simeq N_-$ , l'*agitation thermique* est suffisante pour répartir de façon équiprobable les moments magnétiques sur les deux niveaux d'énergie.

## 4. Le premier principe

### Énergie totale $\mathcal{E}_S$ d'un système macroscopique ( $S$ )

$$\mathcal{U} = \mathcal{E}_{c\text{int}} + \mathcal{E}_{p\text{int}}$$

$\mathcal{U}$  : énergie interne de  $S$ ,

$\mathcal{E}_{c\text{int}}$  : énergie cinétique intérieure,

$\mathcal{E}_{p\text{int}}$  : énergie potentielle intérieure.

$$\mathcal{E}_S = \mathcal{U} + K + \mathcal{E}_{p\text{ext}}$$

$K$  : énergie cinétique macroscopique,

$\mathcal{E}_{p\text{ext}}$  : énergie potentielle des forces extérieures agissant sur  $S$ .

### Énoncé du premier principe

- Pour tout système ( $S$ ) en *équilibre thermodynamique*, l'énergie interne  $\mathcal{U}$  est une fonction des paramètres d'état macroscopiques caractérisant l'équilibre : l'énergie interne  $\mathcal{U}$  est une *fonction d'état*.
- $\mathcal{U}$  est une *grandeur extensive*.
- Au cours d'une transformation de ( $S$ ) d'un état (1) vers un état (2), la variation de l'énergie totale du système est égale à l'énergie échangée entre ( $S$ ) et le milieu extérieur au cours de la transformation.

### Formulation mathématique du premier principe

- $W_i$  et  $Q_i$  sont respectivement le travail et la chaleur échangés par ( $S$ ) au cours d'une transformation  $T_i$  faisant passer d'un état (1) à un état (2). Le premier principe se réécrit :

$$\Delta(\mathcal{U} + K + \mathcal{E}_{p\text{ext}}) = W_i + Q_i, \quad \forall T_i.$$

Pour une transformation infinitésimale  $dT$  :

$$d(\mathcal{U} + K + \mathcal{E}_{p\text{ext}}) = \delta W + \delta Q$$

$d(\mathcal{U} + K + \mathcal{E}_{p\text{ext}})$  étant une *différentielle totale exacte*.

- Dans tout ce qui suit (sauf mention contraire),  $S$  est macroscopiquement au repos ( $K = 0$ ), et son énergie potentielle extérieure (souvent l'énergie potentielle de pesanteur) est négligeable ou constante. Le premier principe devient :

$$\Delta\mathcal{U} = W_i + Q_i, \quad \forall T_i.$$

*Exemple* Un gaz enfermé dans une enceinte *fixe* auquel on fait subir des variations de volume ou de température.



Toujours avec les mêmes hypothèses et pour une transformation infinitésimale  $dT$  :

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q}$$

$dU$  étant une *différentielle totale exacte*.

### Convention

Les travaux  $W$  et les quantités de chaleur  $Q$  seront pris *positifs* s'ils sont *reçus* par ( $S$ ), et *négatifs* s'ils sont *cédés* par ( $S$ ).

*Exemple* Pour un gaz chauffé :  $Q > 0$ , et pour une détente d'un gaz :  $W < 0$ .

### Travail des forces de pression

– En notant  $P_{\text{ext}}$  la pression extérieure agissant sur ( $S$ ) au niveau de la frontière avec le milieu extérieur, le travail des forces de pression s'écrit :

$$\boxed{\delta W = -P_{\text{ext}} dV \quad \text{et} \quad W = \int_{(1)}^{(2)} -P_{\text{ext}} dV}$$

– Si  $T$  est *quasi-statique*, alors  $P = P_{\text{ext}}$  à tout instant, en notant  $P$  la pression du système. Le travail des forces pressantes devient :

$$\boxed{\delta W = -P dV \quad \text{et} \quad W = \int_{(1)}^{(2)} -P dV}$$

En effet, une transformation quasi-statique est telle qu'à chaque instant le système est en équilibre thermique *et* mécanique :  $P = P_{\text{ext}}$  *et*  $T = T_{\text{ext}}$ .

### Transformations isochores

Le système évolue de façon *réversible* (cf. chapitre 1), et sans variation de volume :

$$\boxed{dV = 0 \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q}$$

### Transformations adiabatiques

Les transferts thermiques sont nuls :  $\boxed{Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W}$

*Exemple* La compression d'un gaz placé dans une enceinte *calorifugée*.

### Transformations monobares

– Au cours d'une transformation *monobare*, la pression du milieu extérieur, notée  $P_{\text{ext}}$ , est constante.

– La pression du système ( $S$ ) vaut  $P_1 = P_{\text{ext}}$  dans l'état d'équilibre initial (1), et  $P_2 = P_{\text{ext}}$  dans l'état d'équilibre final (2). Entre ces deux états, ( $S$ ) n'est pas en équilibre thermodynamique, donc sa pression  $P$  n'est pas définie.

# Cours

- Le travail des forces de pression est :

$$W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -P_2 V_2 + P_1 V_1.$$

*Exemple* La compression d'un gaz en contact avec l'atmosphère est monobare.

En notant  $Q$  la chaleur échangée par ( $S$ ) au cours de cette transformation, le premier principe s'écrit :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = (-P_2 V_2 + P_1 V_1) + Q,$$

i.e.  $(U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = Q.$

En introduisant une nouvelle *fonction d'état*, notée  $\mathcal{H}$  et appelée *enthalpie*, définie par  $\mathcal{H} = U + PV$ , le premier principe, pour une transformation monobare, se réécrit :

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{H} &= Q \\ \mathcal{H} &= U + PV \end{aligned}$$

## Coefficients calorimétriques

- Pour une transformation infinitésimale quasi-statique :

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{qs}} &= C_v dT + l dV \\ \delta Q_{\text{qs}} &= C_p dT + h dP \\ \delta Q_{\text{qs}} &= \lambda dV + \mu dP \end{aligned}$$

$C_v$  et  $C_p$  étant respectivement les capacités calorifiques à volume constant et à pression constante,  $h$  la chaleur de compression isotherme et  $l$  la chaleur de compression isotherme.

- La variation d'énergie interne est indépendante du chemin suivi pour la calculer, donc en choisissant le chemin quasi-statique associé à la transformation réelle, on peut écrire :  $dU = \delta W_{\text{qs}} + \delta Q_{\text{qs}} = -P dV + \delta Q_{\text{qs}}$ .

Avec les variables ( $T, V$ ) :

$$dU = C_v dT + (l - P) dV \Rightarrow C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad l = P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Avec les variables ( $T, P$ ) :  $d\mathcal{H} = d(U + PV) = dU + P dV + V dP$ , donc

$$d\mathcal{H} = C_p dT + (h + V) dP \Rightarrow C_p = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad h = -V + \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P} \right)_T$$

## Les détentes

**La détente de Joule-Gay Lussac** est une détente adiabatique d'un gaz dans le vide.

Elle s'effectue sans variation d'énergie interne :

$$\Delta U = 0$$

**La détente de Joule-Thomson** est une détente adiabatique d'un gaz par diffusion à travers une paroi poreuse, en régime permanent.

Elle s'effectue sans variation d'enthalpie :  $\Delta \mathcal{H} = 0$ .

## Propriétés énergétiques des gaz parfaits

### Énergie interne et enthalpie d'un gaz parfait

L'équation d'état de  $n$  moles d'un gaz parfait s'écrit  $PV = nRT$ , donc avec la définition de l'enthalpie  $\mathcal{H}$ :  $\boxed{\mathcal{H} = U + PV = U + nRT}$ .

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température (1<sup>ère</sup> loi de Joule) et son enthalpie également (2<sup>de</sup> loi de Joule). Alors au cours d'une transformation infinitésimale :

$$\boxed{dU_{\text{GP}} = C_v(T)dT} \quad \text{et} \quad \boxed{d\mathcal{H}_{\text{GP}} = C_p(T)dT}$$

et pour une transformation finie faisant passer  $T_i$  à  $T_f$  :

$$\boxed{\Delta U_{\text{GP}} = \int_{T_i}^{T_f} C_v(T)dT} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta \mathcal{H}_{\text{GP}} = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T)dT}$$

### Les coefficients calorimétriques d'un gaz parfait

$U$  ne dépend que de  $T \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ , donc:  $\boxed{l = P}$ .

$\mathcal{H}$  ne dépend que de  $T \Rightarrow \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P}\right)_T = 0$ , donc:  $\boxed{h = -V}$ .

Les capacités calorifiques *molaires* à volume constant et à pression constante sont définies respectivement par  $C_{v_m} = C_v/n$  et  $C_{p_m} = C_p/n$ , où  $n$  est le nombre de moles du système. Pour un gaz parfait :

$$\boxed{C_{v_m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{p_m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}}$$

où  $\gamma = C_p/C_v$  est une fonction de la température et également une caractéristique du gaz.

*Exemple* Pour un gaz parfait *monoatomique* (cf. chapitre 2):  $C_{v_m} = 3R/2$  et  $C_{p_m} = 5R/2$ , donc  $\gamma = 5/3$ .

### Les détente de gaz parfaits

- La détente de *Joule-Gay Lussac* est une détente à énergie interne constante. Or l'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de la température  $T$ , donc une telle détente réalisée avec un gaz parfait se produit sans variation de température du gaz:  $\boxed{\Delta T_{\text{GP}} = 0}$ .
- La détente de *Joule-Thomson* est une détente *isenthalpique*, c'est-à-dire sans variation d'enthalpie. L'enthalpie d'un gaz parfait étant uniquement fonction de la température  $T$ , cette détente pour un gaz parfait se produit sans variation de température du gaz:  $\boxed{\Delta T_{\text{GP}} = 0}$ .

# Exercices

## Exercice 49. *Vrai ou faux : l'énergie interne $\mathcal{U}$*

1. L'énergie interne  $\mathcal{U}$  d'un système est une grandeur intensive.
2. Une variation d'énergie interne  $\Delta\mathcal{U}$  est indépendante de la transformation faisant passer de l'état d'équilibre initial à celui final.
3. L'énergie interne d'un système macroscopiquement en mouvement est différente de l'énergie interne du même système macroscopiquement au repos.
4.  $\delta Q$  et  $\delta W$  ne sont pas des différentielles totales exactes, mais  $\delta Q + \delta W$  en est une.

## Exercice 50. *Vrai ou faux : l'enthalpie $\mathcal{H}$*

1. L'enthalpie  $\mathcal{H}$  est une grandeur extensive.
2. La variation d'enthalpie d'un système décrivant un *cycle* de transformations n'est pas nulle.
3. La chaleur échangée par un fluide avec le milieu extérieur, au cours d'une transformation *isobare*, est  $Q = \Delta\mathcal{H}$ .
4. La différentielle  $d\mathcal{H}$  de l'enthalpie n'est pas une différentielle totale exacte.

## Exercice 51. *Vrai ou faux : le premier principe (1)*

1. Pour une transformation élémentaire d'un fluide soumis à la pression  $P_{\text{ext}}$  du milieu extérieur, la formule  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  décrit le travail *reçu* par le fluide.
2. Pour appliquer le premier principe, il est nécessaire que les états initiaux et finaux soient des états d'équilibre thermodynamique, mais pas les états intermédiaires.
3. Il existe un unique chemin quasi-statique entre deux états d'équilibre thermodynamique.
4. Pour un système solide, on a :  $C_p \simeq C_v$  et  $d\mathcal{U} \simeq d\mathcal{H} \simeq C dT$ .

1. *Faux.* L'énergie interne d'un système dépend de la quantité de matière du système.
2. *Vrai.* L'énergie interne  $\mathcal{U}$  est une fonction d'état, donc une variation  $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}_f - \mathcal{U}_i$  ne dépend que de l'état initial ( $i$ ) et final ( $f$ ), et donc ne dépend pas de la transformation faisant passer de ( $i$ ) à ( $f$ ).
3. *Faux.* L'énergie interne est une caractéristique du système considéré. Elle est indépendante du référentiel choisi pour la calculer (contrairement à l'énergie cinétique).
4. *Vrai.* La notation  $\delta A$  signifie que l'on considère une petite quantité de la grandeur  $A$ . Donc, en général,  $\delta A$  n'est pas une différentielle totale exacte. Le premier principe donne  $\delta Q + \delta W = d\mathcal{U}$ , donc  $\delta Q + \delta W$  est une différentielle totale exacte.

1. *Vrai.* Par définition  $\mathcal{H}$  est la somme de  $\mathcal{U}$  et de  $PV$ , qui sont des grandeurs toutes deux extensives.
2. *Faux.* L'enthalpie  $\mathcal{H}$  est une fonction d'état, donc une variation  $\Delta\mathcal{H}$  de cette grandeur ne dépend que de l'état initial et final (et pas du chemin suivi). Pour un cycle, l'état initial et final sont identiques, donc  $\Delta\mathcal{H} = 0$ .
3. *Vrai.* Une transformation isobare est une transformation monobare *et* réversible. Or pour une transformation monobare:  $\Delta\mathcal{H} = Q$ , donc ce résultat reste valable pour une transformation isobare.
4. *Faux.* L'enthalpie  $\mathcal{H}$  est une fonction d'état, donc sa différentielle est totale exacte.

1. *Vrai.* On peut aussi dire que cette formule décrit le travail *cédé* par le milieu extérieur au système étudié.
2. *Vrai.* La différentielle  $d\mathcal{U}$  de l'énergie interne est totale et exacte, donc l'évaluation de  $\Delta\mathcal{U}$  ne nécessite la connaissance des paramètres d'état que pour les états extrêmes.
3. *Faux.* Il existe une infinité de processus quasi-statique reliant deux états d'équilibre thermodynamique.
4. *Vrai.* Pour un solide, on peut négliger les variations de l'énergie interne avec le volume  $V$ , et celles de l'enthalpie avec la pression  $P$ . De plus, des mesures expérimentales sur différents solides montrent que  $C_p \simeq C_v \simeq C$ , donc  $d\mathcal{U} \simeq d\mathcal{H} \simeq C dT$ .

# Exercices

## Exercice 52. Vrai ou faux : le premier principe (2)

1. Les capacités calorifiques  $C_v$  et  $C_p$  d'un fluide quelconque ne dépendent que de la température  $T$ .
2. Pour une évolution élémentaire quasi-statique d'un gaz parfait, la chaleur reçue par le gaz est donnée par :  $\delta Q_{\text{qs}} = C_v dT + P dV$  ou par  $\delta Q_{\text{qs}} = C_p dT - V dP$ .
3. Les détentes de Joule-Gay Lussac et Joule-Thomson sont *adiabatiques*.
4. La température d'un fluide subissant une détente de Joule-Gay Lussac augmente.

## Exercice 53. Approfondissement du cours

1. Que signifie : « l'énergie interne  $\mathcal{U}$  est une fonction d'état » ?
2. Écrire le premier principe pour un système macroscopiquement en mouvement à la vitesse  $\vec{v}$  et soumis à des forces extérieures dérivant d'un potentiel  $\mathcal{E}_{p\text{ext}}$
3. Le travail des forces de pression reçu par un fluide n'est pas en général égal à  $\int_{(1)}^{(2)} -PdV$ . Donner le résultat général.

## Exercice 54. Transformations élémentaires

1. Donner deux types de transformations pour lesquelles la quantité élémentaire  $\delta Q$  de chaleur reçue par le système est une différentielle totale exacte.
2. Si (1) et (2) sont deux états d'équilibre thermodynamique, peut-on écrire :  
$$\int_{(1)}^{(2)} \delta W = \Delta W \quad \text{et} \quad \int_{(1)}^{(2)} d\mathcal{U} = \Delta \mathcal{U} ?$$

1. *Faux*. Pour un fluide quelconque:  $C_v = C_v(T, V)$  et  $C_p = C_p(T, P)$ . En revanche, pour un gaz parfait, les capacités calorifiques  $C_v$  et  $C_p$  ne dépendent que de la température  $T$ .
2. *Vrai*. Au cours d'une évolution élémentaire quasi-statique d'un fluide *quelconque*, on a  $\delta Q_{qs} = C_v dT + l dV$ , ou encore  $\delta Q_{qs} = C_p dT + h dP$ . Si de plus le fluide est un gaz parfait, les égalités  $l = P$  et  $h = -V$  permettent de conclure.
3. *Vrai*. La détente de Joule-Gay Lussac est une détente *adiabatique* dans le vide, et celle de Joule-Thomson, une détente *adiabatique* par diffusion à travers une paroi poreuse, en régime permanent.
4. *Faux*. On trouve expérimentalement et quantitativement (*cf. exercice 67*) qu'un fluide réel est refroidi.

1. Une fonction d'état est une fonction des paramètres d'état telle que la variation de cette fonction entre deux états (1) et (2) est indépendante du chemin choisi pour rejoindre ces deux états. Mathématiquement, cela exprime que sa différentielle est totale exacte.
2. Il est nécessaire d'appliquer le *premier principe généralisé*:  

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{U} + \Delta \left( \frac{1}{2} m v^2 \right) + \Delta \mathcal{E}_{p_{\text{ext}}} = W + Q.$$
3. Dans le cas général, le travail des forces de pression s'écrit:

$$W = \int_{(1)}^{(2)} -P_{\text{ext}} dV.$$

Le résultat de l'énoncé n'est valable que dans le cas d'une transformation quasi-statique pour laquelle on a  $P = P_{\text{ext}}$  à tout instant.

1. Le premier principe sous forme différentielle s'écrit:  $d\mathcal{U} = \delta W + \delta Q$ . Si  $\delta W = 0$  alors  $d\mathcal{U} = \delta Q$  et donc  $\delta Q$  est une différentielle totale exacte; or pour une transformation isochore d'un fluide:  $dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0$ .  
 Dans le cas d'une transformation élémentaire isobare d'un fluide, le premier principe se formule:  $d\mathcal{H} = \delta Q$ ;  $\mathcal{H}$  étant une fonction d'état, on peut conclure que dans ce *cas particulier*,  $\delta Q$  est une différentielle totale exacte.
2. Il faut écrire  $\int_{(1)}^{(2)} \delta W = W$ , car  $W$  représente un *transfert* d'énergie, donc  $\delta W$  représente un *transfert* élémentaire d'énergie et non pas une variation élémentaire de travail. En revanche,  $d\mathcal{U}$  est une variation élémentaire d'énergie interne, donc  $\int_{(1)}^{(2)} d\mathcal{U}$  est une variation d'énergie interne.

# Exercices

## Exercice 55. Représentation de Clapeyron (1)

1. Rappeler la définition d'un diagramme de Clapeyron.
2. En déduire une interprétation graphique du travail des forces de pression au cours d'une transformation quasi-statique, faisant passer le système d'un état d'équilibre caractérisé par  $(P_1, V_1)$  à un état d'équilibre  $(P_2, V_2)$ .
3. Que devient cette interprétation graphique dans le cas d'un cycle de transformations ?

## Exercice 56. Représentation de Clapeyron (2)

1. Représenter sur un tel diagramme le cycle de transformations suivant, dans le cas d'un gaz parfait :

$$\left( \begin{array}{c} P_0 \\ V_0 \\ T_0 \end{array} \right) \xrightarrow{\text{isotherme}} \left( \begin{array}{c} P_1 \\ V_1 \\ T_0 \end{array} \right) \xrightarrow{\text{isobare}} \left( \begin{array}{c} P_1 \\ V_0 \\ T_2 \end{array} \right) \xrightarrow{\text{isochore}} \left( \begin{array}{c} P_0 \\ V_0 \\ T_0 \end{array} \right)$$

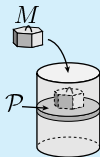
2. Représenter également le chemin correspondant à une transformation monobare.

## Exercice 57. Étude d'une transformation monobare

Un piston, de masse négligeable et de surface  $S$ , peut coulisser sans frottement dans un cylindre contenant un volume  $V_0$  d'air à la pression atmosphérique  $P_0$ .

Le système est en équilibre lorsque l'on pose une masse  $M$  sur le piston, comprimant l'air de façon brutale au volume  $V_0/2$ .

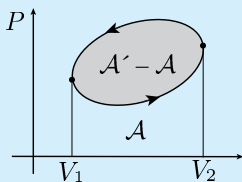
Déterminer le travail reçu par le fluide.





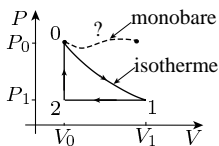
1. Un diagramme de Clapeyron est un diagramme  $P = f(V)$  très utile pour l'étude thermodynamique des fluides.

2. Pour cette transformation:  $W = \int_1^2 -P dV$ . Donc le travail  $W$  reçu par le fluide est l'opposé de l'aire  $\mathcal{A}$  sous la courbe  $P(V)$  dans un diagramme de Clapeyron (figure ci-contre).



3. Pour un cycle  $(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2) \rightarrow (P_1, V_1)$ ,  $W = -(\mathcal{A} - \mathcal{A}')$ , où  $\mathcal{A}$  est l'aire sous la courbe du 2. et  $\mathcal{A}'$  l'aire sous la courbe retour en pointillé.

1. Pour une isotherme  $T = T_0$  d'un gaz parfait, on a  $PV = nRT_0 = C^{te}$ , qui est représentée par une branche d'hyperbole dans un diagramme de Clapeyron. Une isobare est représentée par une portion d'horizontale et une isochore par une portion de verticale.



2. Une transformation monobare est une transformation non quasi-statique, donc la pression et la température du système ne sont définies qu'à l'état initial et final. La représentation de cette transformation sur un diagramme de Clapeyron se limite donc au point initial et final. En effet, une courbe continue sur un diagramme de Clapeyron représente nécessairement une transformation quasi-statique.

La compression est *brutale*, donc la transformation ne peut être *quasi-statique*. Ainsi la pression  $P$  du système n'est définie qu'à l'état initial et final.

Cependant, la formule donnant le travail des forces de pression ( $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$ ) fait intervenir la pression extérieure et non pas la pression du système.

Dans la situation présente, la pression extérieure étant constante et égale à  $P_0 + \frac{Mg}{S}$ , le travail des forces de pression s'écrit :

$$W = \int_{V_0}^{V_0/2} -P_{\text{ext}}dV = -P_{\text{ext}} \left( \frac{V_0}{2} - V_0 \right) = \left( P_0 + \frac{Mg}{S} \right) \frac{V_0}{2}.$$

# Exercices

## Exercice 58. Transformations d'un gaz parfait (1)

Évaluer le travail  $W$  reçu par une mole d'un gaz parfait au cours des transformations quasi-statiques 1., 2. et 3. Ce gaz est caractérisé par le rapport de ses capacités calorifiques à pression constante et à volume constant  $\gamma = C_p/C_v$  qui est constant.

1. Une isochore :  $(P_0, V_0, T_0) \longrightarrow (P_1, V_0, T_1)$ .
2. Une isobare :  $(P_0, V_0, T_0) \longrightarrow (P_0, V_1, T_1)$ .
3. Une adiabatique :  $(P_0, V_0, T_0) \longrightarrow (P_1, V_1, T_1)$ .

## Exercice 59. Transformations d'un gaz parfait (2)

Évaluer la chaleur  $Q$  reçue par une mole d'un gaz parfait au cours de chacune des transformations quasi-statiques 1., 2. et 3. Ce gaz est caractérisé par le rapport de ses capacités calorifiques à pression constante et à volume constant  $\gamma = C_p/C_v$  qui est constant.

1. Une isochore :  $(P_0, V_0, T_0) \longrightarrow (P_1, V_0, T_1)$ .
2. Une isotherme :  $(P_0, V_0, T_0) \longrightarrow (P_1, V_1, T_0)$ .
3. Une isobare :  $(P_0, V_0, T_0) \longrightarrow (P_0, V_1, T_1)$ .

## Exercice 60. Traduction mathématique du 1<sup>er</sup> principe

1. Traduire mathématiquement la propriété :  $d\mathcal{U}(T, V)$  est une différentielle totale exacte.
2. En déduire une relation entre les coefficients calorimétriques  $C_v$  et  $l$  pour un fluide soumis aux seules forces de pression.
3. Déterminer de même une relation équivalente entre  $C_p$  et  $h$ .

Ces trois transformations sont quasi-statiques, donc  $W = \int_{(1)}^{(2)} -PdV$ .

1. Pour une isochore  $dV = 0$  donc  $W = 0$ . Ce résultat est valable quelle que soit la nature du fluide.
2. Pour l'isobare  $P = P_0$ , la pression  $P$  du système est constante, donc :  

$$\delta W = -P_0 dV \Rightarrow W = -P_0 (V_1 - V_0).$$
3. Dans le cas d'une adiabatique  $Q = 0$ , et le premier principe donne  $\Delta U = W$ . Il suffit donc d'évaluer la variation d'énergie interne du gaz. Pour un gaz parfait :

$$dU = C_v dT = \frac{R}{\gamma - 1} dT, \text{ or } \gamma \text{ est constant donc :}$$

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

1. Pour une transformation isochore  $W = 0$  (cf. exercice 58, 1.), donc le premier principe donne  $\Delta U = Q$ . La variation d'énergie interne est encore

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

2. Au cours d'une transformation isotherme, à la température  $T = T_0$ , d'une mole d'un gaz parfait, on a  $PV = RT_0$  et  $\Delta U = 0$ . Le premier principe s'écrit :  $W + Q = 0$ . Le travail  $W$  reçu par le fluide est

$$W = \int_{V_0}^{V_1} -RT_0 \frac{dV}{V} = -RT_0 \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right), \text{ donc } Q = -W = RT_0 \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right).$$

3. Pour une isobare  $P = P_0$  d'un gaz parfait avec  $\gamma$  constant :

$$W = -P_0 (V_1 - V_0) \text{ (cf. exercice 58, 2.) et } \Delta U = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0). \text{ Alors la chaleur } Q \text{ est donnée par le premier principe : } Q = \Delta U - W.$$

1.  $dU(T, V)$  est une différentielle totale exacte si et seulement si les dérivées partielles *croisées* sont égales : i.e.  $\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$ .

2. Si on calcule  $\Delta U$  sur un chemin quasi-statique (puisque la valeur de  $\Delta U$  est indépendante du chemin choisi) :

$$dU(T, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \delta Q_{qs} + \delta W_{qs} = C_v dT + (l - P) dV.$$

Le résultat du 1. permet de conclure que :  $\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial (l - P)}{\partial T} \right)_V$ .

3. De même, avec  $dH(T, P) = C_p dT + (h + V) dP$ , on obtient :

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial (h + V)}{\partial T} \right)_P.$$

# Exercices

## Exercice 61. Relation de Mayer pour un gaz parfait

1. Rappeler les définitions des capacités calorifiques à volume constant et à pression constante.
2. Montrer la relation de Mayer pour les capacités calorifiques molaires d'un gaz parfait :  $C_{p_m} - C_{v_m} = R$ .
3. En déduire les valeurs des capacités calorifiques molaires  $C_{p_m}$  et  $C_{v_m}$  en fonction de  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ , pour un gaz parfait.

## Exercice 62. Relation de Mayer générale

On admet que le coefficient calorifique  $l$  vérifie :  $l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ .

1. À l'aide de ce résultat, démontrer la relation de Mayer pour les capacités calorifiques d'un fluide quelconque :

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

2. Retrouver le résultat de l'exercice précédent si le gaz est parfait.

## Exercice 63. Fluide non parfait

Un fluide réel possède des coefficients calorimétriques  $C_v$  et  $l$  qui ont la forme suivante :  $C_v = \frac{2a}{T^2V} + K$  et  $l = \frac{2a}{TV^2} + P$ .

( $K$  et  $a$  sont des constantes.)

Calculer la variation d'énergie interne  $\Delta U = U_2 - U_1$  pour ce fluide sachant que les états d'équilibre (1) et (2) sont définis par la donnée de  $(V_1, T_1)$  et de  $(V_2, T_2)$ .

1. Par définition :  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  et  $C_p = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P$ .
2. Pour une mole d'un gaz parfait, on peut écrire  $PV_m = RT$ . L'enthalpie molaire est définie par  $\mathcal{H}_m = U_m + PV_m$ , dans ce cas  $\mathcal{H}_m = U_m + RT$ . Puis en dérivant par rapport à  $T$ , on aboutit à la relation désirée (relation de Mayer) sur les capacités calorifiques molaires :

$$C_{p_m} - C_{v_m} = R.$$

*Remarque :* on a effectué une dérivée droite par rapport à  $T$ , car l'enthalpie et l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendent que de  $T$ .

3. Par définition de  $\gamma$  :  $\gamma = C_p/C_v = C_{p_m}/C_{v_m} \Rightarrow C_{p_m} = \gamma C_{v_m}$ . La relation de Mayer permet alors d'écrire  $\gamma C_{v_m} - C_{v_m} = R$ , soit finalement :

$$C_{v_m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{p_m} = \gamma C_{v_m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}.$$

1. Pour une transformation quasi-statique, la chaleur reçue par le fluide est :  $\delta Q_{\text{qs}} = C_v dT + l dV = C_p dT + h dP$ . Pour une transformation isobare  $dP = 0$ , on en déduit que  $(C_p - C_v)dT = l dV$ , et donc :

$$C_p - C_v = l \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

en utilisant la formule de l'énoncé.

*Remarque :* le fait de choisir une transformation particulière ne change en rien le caractère général du résultat obtenu.

2. Pour une mole d'un gaz parfait,  $PV_m = RT$ , et en calculant les dérivées partielles de  $P$  et  $V_m$  par rapport à  $T$ , on retrouve le résultat de l'exercice précédent relatif aux capacités calorifiques molaires :  $C_{p_m} - C_{v_m} = R$ .

$\Delta U = U(2) - U(1) = [U(2) - U(1')] + [U(1') - U(1)]$ , où  $(1')$  est l'état d'équilibre défini par  $(V_1, T_2)$  et  $dU = C_v(T, V)dT + (l - P)dV$ .

On choisit la transformation la plus simple pour évaluer  $U(1') - U(1)$  ( $\Delta U$  est indépendante du chemin suivi). Le choix de l'isochore  $(V_1, T_1) \rightarrow (V_1, T_2)$  s'impose :  $U(1') - U(1) = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T, V_1) dT$ ,

$$\Rightarrow U(1') - U(1) = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{2a}{T^2 V_1} + K \right) dT = \frac{2a}{V_1} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + K(T_2 - T_1).$$

De même, on évalue  $U(2) - U(1')$  sur l'isotherme  $(V_1, T_2) \rightarrow (V_2, T_2)$  :

$$U(2) - U(1') = \int_{V_1}^{V_2} (l - P) dV = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{2a}{T_2 V^2} \right) dT = \frac{2a}{T_2} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Finalement :  $\Delta U = \frac{2a}{T_1 V_1} - \frac{2a}{T_2 V_2} + K(T_2 - T_1)$ .

# Exercices

## Exercice 64. Équation d'état et fonction d'état

1. Rappeler la définition d'une équation d'état.
2. Donner la forme de l'équation d'état d'un fluide uniquement soumis aux forces de pression.
3. On considère toujours le cas d'un fluide soumis aux seules forces de pression. Quelle est la conséquence de l'existence d'une équation d'état pour une fonction d'état ( $\mathcal{U}$  par exemple) du système fluide ?

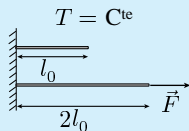
## Exercice 65. Transformation adiabatique

1. Caractériser une transformation adiabatique.
2. Quelles conséquences peut-on tirer sur le travail reçu par un système subissant une transformation adiabatique ?
3. Sous quelles conditions pourra-t-on faire l'hypothèse qu'une transformation est adiabatique ?

## Exercice 66. Étude d'un fil élastique

Cet exercice étudie le comportement d'un fil élastique soumis à une traction d'intensité  $F$ , faisant passer sa longueur de  $l = l_0$  à  $l = 2l_0$ . Cette traction est réalisée de façon isotherme et quasi-statique.

Sachant que le comportement de ce fil est régi par l'équation d'état  $F + kT \left( \frac{l_0^2}{l^2} - \frac{l}{l_0} \right) = 0$  et que  $\delta Q_{\text{qs}} = C_l dT + \lambda dl$ , évaluer la variation d'énergie interne du fil au cours de cette traction. On considérera  $k$ ,  $C_l$  et  $\lambda$  comme constants.



1. Une équation d'état est une relation *liant* les paramètres d'état, grandeurs macroscopiques mesurables caractérisant l'équilibre thermodynamique.
2. Pour étudier un fluide uniquement soumis aux forces de pression, on utilise 3 paramètres d'état:  $P$ ,  $V$  et  $T$ . Ces 3 paramètres ne sont pas *indépendants*, ils sont reliés entre eux par l'équation d'état du fluide considéré:  $f(P, V, T) = 0$ . Par exemple, pour une mole d'un gaz parfait,  $PV - RT = 0$ .
3. *A priori*, une fonction d'état du système (on prendra le cas particulier de  $\mathcal{U}$ ) est une fonction de  $P$ ,  $V$  et  $T$ , soit  $\mathcal{U}(P, V, T)$ . Or  $P$ ,  $V$  et  $T$  étant reliés par l'équation d'état du fluide,  $\mathcal{U}$  n'est plus fonction que de 2 variables  $\mathcal{U}(T, V)$  ou  $\mathcal{U}(T, P)$ , ou encore  $\mathcal{U}(P, V)$ .

1. Un système subit une transformation *adiabatique* s'il n'échange aucune chaleur avec le milieu extérieur ( $Q = 0$ ) ou encore, les transferts thermiques sont nuls.
2. Le premier principe nous permet d'écrire  $\Delta\mathcal{U} = W$ , et pour une transformation infinitésimale,  $d\mathcal{U} = \delta W$ . On déduit que dans le cas particulier d'une transformation adiabatique,  $\delta W$  est une différentielle totale exacte, et donc  $W$  (et non pas  $\Delta W$ ) est indépendant du chemin choisi pour l'évaluer.
3. Si l'équilibre mécanique s'établit beaucoup plus rapidement que l'équilibre thermique et que le matériau est peu conducteur de la chaleur, on peut supposer que les transferts thermiques n'ont pas le temps d'avoir lieu.

La variation d'énergie interne, entre l'état ( $l = l_0$ ) et l'état ( $l = 2l_0$ ), est donnée par le premier principe:  $\Delta\mathcal{U} = W + Q$ .

Le travail  $W$  échangé par le système avec le milieu extérieur est évalué à l'aide de l'équation d'état du fil, en fixant la température à  $T_0$  pour une traction isotherme:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = F(l, T_0) dl \Rightarrow W = \int_{l=l_0}^{l=2l_0} F(l, T_0) dl.$$

$$W = kT_0 \int_{l_0}^{2l_0} \left( \frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2} \right) dl = kT_0 l_0.$$

La chaleur  $Q$  échangée au cours de cette traction isotherme ( $dT = 0$ ) est obtenue en

intégrant  $\delta Q = \lambda dl$ :  $Q = \int_{l_0}^{2l_0} \lambda dl = \lambda l_0 \Rightarrow \Delta\mathcal{U} = (kT_0 + \lambda)l_0$ .

# Exercices

## Exercice 67. Détente de Joule d'un fluide réel

On admet que le coefficient calorifique  $l$  vérifie :  $l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ .

Déterminer  $l$  pour un gaz dont une mole suit l'équation d'état de Van Der Waals :

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

En déduire la variation de température  $\Delta T = T_1 - T_0$  de ce gaz lors d'une détente de Joule-Gay Lussac, faisant passer son volume de  $V_0$  à  $V_1$ .

On supposera que  $C_v$  est une constante.

## Exercice 68. Détente de Joule-Thomson

1. Rappeler les résultats essentiels relatifs à une détente de Joule-Thomson d'un gaz parfait.
2. Que deviennent qualitativement ces résultats si le fluide est quelconque ?
3. Pour quelle raison l'application du premier principe lors d'une détente de Joule-Thomson nécessite que l'on *suive* une certaine quantité de fluide prise pour système ?

## Exercice 69. Détente dans une tuyère verticale

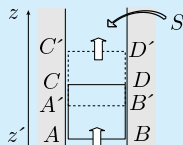
Cet exercice étudie la détente d'un gaz parfait dans une tuyère *indéformable* et *calorifugée* en régime permanent. Cette tuyère cylindrique est orientée suivant la verticale ( $z'z$ ) (*figure ci-contre*).

On supposera que toutes les grandeurs ont même valeur dans une section  $S(z)$  de la tuyère.

Le gaz entre dans la tuyère à l'altitude  $z_1$ , avec la vitesse  $\vec{v} = \vec{v}_1$ , sous la pression  $P_1$ , à la température  $T_1$ . Il en sort à l'altitude  $z_2$ , avec les mêmes paramètres que précédemment indicés 2.

Si  $h$  est l'enthalpie massique, démontrer que pour cette détente :

$$\left( h_2 + \frac{1}{2} \vec{v}_2^2 + gz_2 \right) - \left( h_1 + \frac{1}{2} \vec{v}_1^2 + gz_1 \right) = 0.$$





L'équation d'état se réécrit  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ , on en déduit donc :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \Rightarrow l = \frac{RT}{V-b} = P + \frac{a}{V^2}.$$

Une détente de Joule-Gay Lussac se produit sans variation d'énergie interne. Alors, au cours d'une progression élémentaire de cette détente, étudiée sur un chemin quasi-statique associé, on peut écrire :

$$dU = C_v dT + (l - P)dV = 0.$$

soit dans le cas présent :  $dU = C_v dT + a dV/V^2 = 0$ , pour un gaz de Van Der Waals. Cette relation s'intègre de la façon suivante :

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{a}{C_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} \Rightarrow \Delta T = T_2 - T_1 = \frac{a}{C_v} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0,$$

prouvant quantitativement le *refroidissement* observé expérimentalement.

1. La détente de Joule-Thomson est obtenue expérimentalement par diffusion d'un gaz au travers d'une paroi poreuse, dans une tuyère adiabatique. Quelle que soit la nature du fluide, la variation d'enthalpie du système fluide considéré est nulle. Pour un gaz parfait, on a également la variation de température qui est nulle.
2. Pour un fluide quelconque, la variation d'enthalpie reste nulle. En revanche, la variation de température peut être positive ou négative.
3. Il est nécessaire de *suivre* une certaine quantité de fluide prise pour système, pour que ce dernier soit un *système fermé*. En effet, on ne peut appliquer le premier principe qu'à un système fermé.

Appliquons le premier principe entre les instants  $t$  et  $t'$ , au gaz qui à  $t$ , est contenu dans  $(ABCD)$ , et à  $t' = t + \Delta t$  dans  $(A'B'C'D')$  (cf. figure) :  $\Delta \mathcal{E} = \Delta(\mathcal{E}_{\text{pext}} + K + U) = W$ , car  $Q = 0$  (tuyère calorifugée).  $W$  est le travail des forces de pression au niveau de l'entrée ( $z = z_1$ ) et de la sortie ( $z = z_2$ ) de la tuyère *indéformable*, donc  $W = W_1 + W_2$  avec  $W_1 = \int_{V_1}^0 -P_1 dV = +P_1 V_1$  ( $V_1$  : volume de la masse  $m$  de gaz entrant située en  $AA'BB'$ ) et  $W_2 = \int_0^{V_2} -P_2 dV = -P_2 V_2$  ( $V_2$  : volume de la masse  $m$  de gaz sortant située en  $CC'DD'$ ).

La variation d'énergie cinétique macroscopique de cette masse  $m$  est  $\Delta K = \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2 - \frac{1}{2} m \bar{v}_1^2$ , et  $\Delta \mathcal{E}_{\text{pext}} = mgz_2 - mgz_1$ . Le premier principe se réécrit alors  $(U_2 + P_2 V_2 + \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2 + mgz_2) - (U_1 + P_1 V_1 + \frac{1}{2} m \bar{v}_1^2 + mgz_1) = 0$ . Cette relation donne la formule recherchée en introduisant l'enthalpie  $\mathcal{H} = U + PV$ , et en divisant par la masse  $m$ .

# Exercices

## Exercice 70. Rayonnement du corps noir

La puissance thermique rayonnée ou absorbée par unité de surface d'un corps noir suit la loi de Stefan :  $\mathcal{P} = \sigma T^4$  ( $\sigma$  constante de Stefan).

On place un corps noir de température  $T$  et de surface  $S$  dans une enceinte thermostatée à  $T_0$ . En supposant  $T - T_0$  petit, établir que la chaleur reçue par le corps noir, pendant  $dt$  se met sous la forme :

$$\delta Q = kS(T_0 - T)dt.$$

## Exercice 71. Étude du refroidissement d'une pièce

On suppose que la puissance thermique *céde* par une pièce d'une maison mal isolée thermiquement, se met sous la forme :

$$\mathcal{P} = kC(T - T_e),$$

où  $k$  est une constante,  $C$  la capacité calorifique de la pièce et  $T$  (resp.  $T_e$ ) la température de la pièce (resp. de l'extérieur).

1. À  $t = 0$ , on arrête le chauffage de la pièce dont la température est  $T_0$ . Déterminer la température  $T(t)$  de la pièce à un instant  $t$  ultérieur.
2. Application numérique : on donne  $k = 6.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ;  $T_e = 280 \text{ K}$  ;  $T_0 = 293 \text{ K}$  ;  $C = 8.10^4 \text{ kJ.K}^{-1}$ . Calculer le temps  $t_1$  au bout duquel la température de la pièce aura perdu dix degrés.

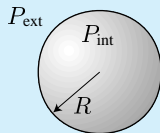
## Exercice 72. Le phénomène de tension superficielle

Une bulle sphérique de rayon  $R$  contient de l'air à la pression  $P_{\text{int}}$ , et est entourée par de l'air à la pression  $P_{\text{ext}}$ .

Sachant que le travail des forces de tension superficielle, relative à un accroissement  $dS$  de l'interface, est  $\delta W = \mathcal{A}dS$ .

En supposant que  $\mathcal{A}$  est une constante, montrer que :

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \frac{2\mathcal{A}}{R}.$$



Pendant  $dt$ , le corps noir dont la température est  $T$  rayonne la quantité de chaleur  $\delta Q_r = (\sigma T^4) S dt$  et absorbe la chaleur  $\delta Q_a = (\sigma T_0^4) S dt$ , où  $T_0$  est la température de l'enceinte thermostatée.

Donc il reçoit la chaleur  $\delta Q = \delta Q_a - \delta Q_r = \sigma(T_0^4 - T^4) S dt$ .

Or  $T_0^4 - T^4 = (T_0 - T)(T_0^3 + T_0^2 T + T_0 T^2 + T^3)$ .

Dans l'hypothèse où la différence de température  $T - T_0$  est petite,  $T \simeq T_0$  et donc  $T_0^3 + T_0^2 T + T_0 T^2 + T^3 \simeq 4T_0^3$ .

On peut alors conclure :

$$\delta Q = k S (T_0 - T) dt, \quad \text{avec } k = 4\sigma T_0^3.$$

1. Les transferts thermiques ont lieu à pression constante, donc le premier principe, appliqué entre un instant  $t$  et un instant  $t + dt$ , se formule de la façon suivante :  $d\mathcal{H} = \delta Q$ , avec  $\delta Q = -\mathcal{P} dt = -kC(T - T_e) dt$  la chaleur reçue par la pièce. De plus, entre  $t$  et  $t + dt$ , la variation d'enthalpie de la pièce, dont la capacité calorifique est  $C$ , s'écrit :  $d\mathcal{H} = C dT$ , ce qui donne  $dT = -k(T - T_e) dt$ , puis en séparant les variables et en intégrant :

$$\frac{dT}{T - T_e} = -k dt \Rightarrow \int_{T_0}^T \frac{dT}{T - T_e} = - \int_0^t k dt \Rightarrow \ln \left( \frac{T - T_e}{T_0 - T_e} \right) = -kt.$$

À l'instant  $t$ , la température de la pièce est  $T(t) = T_e + (T_0 - T_e) \exp(-kt)$ .

On vérifie qu'au bout d'un temps infini ( $t \rightarrow \infty$ ) :  $T \rightarrow T_e$ .

2. On détermine  $t_1$  en écrivant :  $T(t_1) = T_e + (T_0 - T_e) \exp(-kt_1) = T_0 - 10$ . En remplaçant les valeurs de  $k$ ,  $T_0$  et  $T_e$  dans l'équation précédente, on trouve  $t_1 = 2,4 \cdot 10^4$  s, soit  $t_1 \simeq 6$  h 47 min.

Le travail des forces de pression extérieures à la bulle est égal à la somme du travail des forces de pression intérieures et du travail des forces de tension superficielle :

$$\delta W_{\text{ext}} = \delta W_{\text{int}} + \delta W_{\text{surface}}, \text{ soit } -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{int}} dV + \mathcal{A} dS.$$

Or à un accroissement  $dV = d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = 4\pi R^2 dR$  du volume de la bulle sphérique, correspond un accroissement  $dS = d(4\pi R^2) = 8\pi R dR$  de sa surface.

On peut alors conclure que :  $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \frac{2\mathcal{A}}{R}$ .

## 5. Le second principe

### Évolutions réversibles et irréversibles

- Rappelons qu'une transformation est *réversible* si elle est *quasi-statique* (donc en équilibre thermodynamique à tout instant) et *renversible* dans le temps (i.e. la transformation partant de l'état final vers l'état initial passe par les mêmes états intermédiaires que la transformation étudiée).
- Une transformation est *irréversible* si l'un des deux points ci-dessus n'est pas vérifié. Les causes d'irréversibilité sont multiples : frottements, inhomogénéité du système ... Les transformations réelles et spontanées d'un système isolé, sont toujours irréversibles.
- Le premier principe exposé au chapitre précédent, est un principe de *conservation de l'énergie*, et il ne donne aucune indication quant à la nature réversible ou non des transformations. Ces informations sur la nature de l'évolution du système, sont contenues dans le *second principe de la thermodynamique*.

### Énoncé du second principe

À tout système thermodynamique on peut associer une fonction appelée *entropie*, notée  $S$ , possédant les propriétés suivantes :

1.  $S$  est une *fonction d'état*, donc à l'équilibre thermodynamique, l'entropie est une fonction des paramètres d'état caractérisant cet équilibre macroscopique ;
2.  $S$  est une grandeur extensive ;
3. l'entropie d'un système *isolé*, évoluant de façon *irréversible*, ne peut que croître, et au cours d'une transformation *réversible*, l'entropie est constante.

### Conséquences du second principe

- L'entropie  $S$  est une fonction d'état (tout comme l'énergie interne et l'enthalpie), donc une variation  $\Delta S$  d'entropie entre deux états ( $i$ ) et ( $f$ ), est indépendante du chemin suivi pour aller de ( $i$ ) à ( $f$ ).  $\Delta S$  ne dépend que des états initial ( $i$ ) et final ( $f$ ) :  $\Delta S = S_f - S_i$ .
- Pour un système *isolé*, au cours d'une évolution *irréversible* :
$$\Delta S_{\text{irr\acute{e}v}} = \sigma > 0$$
où  $\sigma$  est appelé terme de *création d'entropie*.
- Pour une évolution *réversible* d'un système *isolé* :  $\Delta S_{\text{rév}} = 0$ .

### Température et pression thermodynamique

Soit  $S$ , un système thermodynamique *fermé*. À partir de l'entropie de ce système, on définit deux grandeurs thermodynamiques :

**La température thermodynamique**, notée  $T^*$  et définie par :

$$\frac{1}{T^*} = \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_V$$

**La pression thermodynamique**, notée  $P^*$  et définie par :

$$\frac{P^*}{T^*} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_\mathcal{U}$$

On admettra que température et pression thermodynamique sont identifiables aux grandeurs thermodynamiques usuelles :  $T^* = T$  et  $P^* = P$ .

## Identités thermodynamiques

Pour un système où seules les forces de pression travaillent, on a les deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} d\mathcal{U} &= T dS - P dV \\ d\mathcal{H} &= T dS + V dP \end{aligned}$$

qui montrent que  $S$  et  $V$  sont des variables *naturelles* pour l'énergie interne, et de même avec  $S$  et  $P$  pour l'enthalpie.

Ces deux relations sont appelées *identités thermodynamiques*.

## Formulation mathématique du second principe

- L'entropie  $S$  et l'énergie interne  $\mathcal{U}$  sont des fonctions d'état, donc leurs variations sont indépendantes du chemin suivi lors de l'évolution du système. On choisit alors un chemin *réversible* (donc quasi-statique) :

$$d\mathcal{U} = \delta W_{\text{rév}} + \delta Q_{\text{rév}} = T dS - P dV.$$

Si le système est uniquement soumis aux forces de pression :

$$\delta W_{\text{rév}} = -P dV \Rightarrow dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

- Le second principe appliqué à un système en contact thermique avec une source de chaleur à la température  $T_e$  s'écrit :

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i,$$

où  $\Delta S_e$  est l'entropie *échangée* entre le système et la source, et  $\Delta S_i = \sigma$  le terme de création d'entropie. L'écriture du second principe sous forme différentielle est dans ce cas :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i, \quad \text{avec } \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e} \text{ et } \delta S_i \geq 0.$$

$\delta S_i = 0$  si le processus est *réversible*, sinon  $\delta S_i > 0$ .

# Cours

- La variation d'entropie d'un système évoluant d'un état initial ( $i$ ) vers un état final ( $f$ ), de façon réversible ou non, est évaluée sur un chemin réversible associé (si l'évolution est irréversible):

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{(i)}^{(f)} \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

## Entropie du gaz parfait

- Pour une mole d'un gaz parfait au cours d'une évolution réversible :

$$\delta Q_{\text{rév}} = C_{v_m} dT + P dV = C_{p_m} dT - V dP,$$

$$\text{et de plus avec } \gamma = C_p / C_v : C_{v_m} = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } C_{p_m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}.$$

- Alors pour  $n$  moles d'un gaz parfait :  $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$ , donc :

$$\begin{aligned} dS &= nR \left( \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \\ dS &= nR \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) \\ dS &= \frac{nR}{\gamma - 1} \left( \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right) \end{aligned}$$

## Loi de Laplace

Lors d'une évolution adiabatique et réversible d'un gaz parfait dont le rapport des capacités calorifiques  $\gamma$  est constant, les paramètres d'état sont liés par les relations suivantes :

$$PV^\gamma = C^{\text{te}} \quad TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}'} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{\text{te}''}$$

Ces relations sont toutes équivalentes, elles constituent la *loi de Laplace*.

## Bilans entropiques

- Pour établir le bilan entropique d'une transformation d'un système, il faut calculer l'entropie échangée  $\Delta S_e$ , et le terme de création d'entropie  $\Delta S_i = \sigma$  au cours de cette transformation, sachant que :

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i$$

- L'entropie échangée est calculée sur le chemin réellement suivi par le système (et non pas sur un chemin réversible associé) :

$$\Delta S_e = \int \delta S_e = \int \frac{\delta Q}{T_e}$$

où  $T_e$  est la température du milieu extérieur assimilé à une source de chaleur.

- Le terme de création d'entropie est alors obtenu en écrivant :

$$\Delta S_i = \sigma = \Delta S - \Delta S_e \geq 0.$$

## Entropie statistique

- Une interprétation physique de l'entropie est donnée par la théorie de l'information. Cette dernière permet d'affirmer que l'entropie *statistique* d'un système mesure le *manque d'information* sur ce système. Si l'entropie statistique du système augmente (resp. diminue), alors de l'information sur le système est perdue (resp. gagnée).
- Pour un système *isolé* en équilibre thermodynamique, l'entropie  $S$  est liée au nombre  $\Omega$  de microétats accessibles pour le macroétat du système, par la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega.$$

*Exemple* Pour un système de  $N$  particules pouvant se répartir sur deux niveaux d'énergie, on a :  $\Omega = 2^N$  et  $S = k_B \ln 2^N = N k_B \ln 2$ .

- Le choix de la constante de Boltzmann  $k_B$ , comme coefficient de proportionnalité entre l'entropie  $S$  et le logarithme du nombre de microétats  $\ln \Omega$ , permet d'identifier l'entropie thermodynamique à l'entropie statistique.
- La formule de Boltzmann montre que l'entropie est une fonction croissante du nombre de microétats  $\Omega$ . Donc plus le nombre de microétats accessibles pour un macroétat donné est important, plus notre connaissance du système est faible.

## Le troisième principe de la thermodynamique

Ce principe, également appelé principe de Nernst, stipule qu'à température nulle, l'entropie de tout corps pur est nulle :

$$S_{\text{corps pur}}(T = 0 \text{ K}) = 0.$$

*Exemple* L'entropie de la glace et de la neige carbonique sont nulles à 0 K.

# Exercices

## Exercice 73. Vrai ou faux : l'entropie $S$

1. L'unité S.I. de l'entropie est le joule (J).
2. L'entropie d'un gaz parfait ne dépend que de la température  $T$ .
3. Il n'est pas nécessaire qu'un système soit en équilibre thermodynamique pour calculer son entropie.
4. L'entropie est une grandeur conservative.

## Exercice 74. Vrai ou faux : le second principe (1)

1. Une variation d'entropie est toujours positive ou nulle.
2. La variation d'entropie au cours d'une transformation *irréversible* est donnée par  $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$ .
3. La variation d'entropie d'un système entre deux états donnés est identique pour une évolution *réversible* ou pour une évolution *irréversible*.
4. La variation d'entropie au cours d'un changement d'état d'un corps pur est nulle.

## Exercice 75. Vrai ou faux : le second principe (2)

1. L'identité thermodynamique  $dU = T dS - P dV$  n'est vérifiée que pour une transformation *réversible*.
2. La formule de Boltzmann  $S = k_B \ln \Omega$  est valable pour un système fermé en équilibre.
3. Le terme d'échange d'entropie  $\Delta S_e$  est égal à la variation d'entropie pour une évolution *réversible*.
4. La capacité calorifique d'une source idéale de chaleur est infinie.
5. Une transformation est qualifiée d'*isentropique* si elle est adiabatique et réversible.



1. *Faux.* L'entropie est homogène à une chaleur (J) divisée par une température (K), donc l'unité S.I. de l'entropie est  $\text{J.K}^{-1}$ .
2. *Faux.* Pour un gaz parfait,  $\delta Q_{\text{rév}} = C_v dT + P dV$  par exemple, donc sachant que  $dS = \delta Q_{\text{rév}}/T$ , l'entropie d'un gaz parfait est une fonction de  $(T, V)$ , ou  $(T, P)$ , ou  $(V, P)$ .
3. *Vrai.* Pour qu'il y ait évolution d'un système, ce dernier doit être initialement hors équilibre. L'état initial n'est donc pas nécessairement un état d'équilibre. Dans les cas usuels les états initiaux et finaux seront des états d'équilibre.
4. *Faux.* Contrairement à l'énergie interne, l'entropie  $S$  d'un système isolé (donc sans échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur) n'est pas constante pour une évolution irréversible. En effet, le second principe affirme que l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

1. *Faux.* Cette affirmation est vraie uniquement pour un système isolé (cf. *second principe*). Par exemple, au cours d'un refroidissement d'un solide de capacité calorifique  $C$ , la variation d'entropie de l'état initial ( $i$ ) vers l'état final ( $f$ ) est  $\Delta S = C \ln(T_f/T_i) < 0$ , car  $T_f < T_i$ .
2. *Vrai.* L'entropie est une fonction d'état, donc on peut (et on doit) choisir un chemin réversible pour évaluer l'entropie.
3. *Vrai.* L'entropie est une fonction d'état, donc une variation de cette grandeur ne dépend que de l'état initial et final, et en aucun cas du chemin suivi pour rejoindre ces deux états.
4. *Faux.* En utilisant l'interprétation statistique de l'entropie, on peut dire qu'au cours d'un changement d'état, le nombre de microétats  $\Omega$  varie : il diminue (resp. augmente) lors du passage d'une phase moins (resp. plus) ordonnée vers une phase plus (resp. moins) ordonnée. Donc l'entropie diminue ou augmente de la même façon que  $\Omega$ .

1. *Faux.* Les identités thermodynamiques utilisent un chemin réversible pour évaluer les variations d'énergie interne et d'enthalpie, mais elles sont vraies quelle que soit la transformation d'un fluide soumis uniquement aux forces de pression.
2. *Faux.* Cette formule n'est vraie que dans le cas d'un système *isolé* et en équilibre thermodynamique.
3. *Vrai.* Il n'y a pas de création d'entropie au cours d'une transformation réversible, donc  $\Delta S_i = \sigma = 0$ , alors  $\Delta S = \Delta S_e$ .
4. *Vrai.* La température d'une source idéale de chaleur ne varie pas au cours des échanges thermiques avec le milieu extérieur, donc  $dT_{\text{source}} = 0$ . Si  $C$  est la capacité calorifique de la source, on a  $dU = C dT_{\text{source}}$  qui est non nulle, alors cela impose que  $C$  soit infinie.
5. *Vrai.* C'est la définition du terme *isentropique*.

# Exercices

## Exercice 76. Approfondissement du cours

1. Montrer sur l'exemple de la compression monobare par un piston (qui est une compression irréversible), qu'après cette compression, il est possible de faire revenir le système à son état initial d'équilibre en modifiant le milieu extérieur.
2. Montrer qu'un état d'équilibre d'un système *isolé* est caractérisé par une entropie maximale.

## Exercice 77. Phénomènes réversibles et irréversibles

Étudier la nature *réversible* ou *irréversible* des phénomènes physiques régis par les équations différentielles suivantes :

1. Un oscillateur amorti :  $\frac{d^2x}{dt^2} + 2\lambda \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0$ .
2. Phénomène de diffusion :  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ , où  $n$  est la densité particulaire et  $D$  la diffusivité du milieu.
3. Propagation d'une onde :  $\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = 0$ , où  $s$  est le signal transporté par l'onde à la célérité  $c$ , le long de l'axe des  $x$ .

## Exercice 78. Application de l'entropie statistique

En utilisant le troisième principe de la thermodynamique (ou principe de Nernst) et l'interprétation statistique de l'entropie, comparer de façon *qualitative* l'entropie de l'eau dans chacun de ces trois états physiques : vapeur d'eau, eau liquide et glace.

1. Supposons que l'état d'équilibre initial (avant la compression) soit caractérisé par les paramètres d'état  $(P_0, V_0, T_0)$ . Après la compression *monobare*, ils valent  $(P_0, V_1, T_1)$ . On peut revenir à l'état initial en faisant subir au système une *détente isobare* (donc réversible). Mais dans ce cas on a modifié les conditions expérimentales, car le processus est *quasi-statique* contrairement à la compression *monobare*.

Donc le terme *irréversible* signifie qu'il est impossible de revenir à l'état d'équilibre initial sans modifier de façon conséquente le milieu extérieur entourant le système, les conditions expérimentales, ou bien les deux.

2. Pour un système *isolé*, le second principe donne  $\Delta S = S_f - S_i \geq 0$ , où  $i$  est l'état initial hors équilibre et  $(f)$  l'état d'équilibre final. Donc  $\forall i$  état initial :  $S_f \geq S_i \Rightarrow$  l'entropie est *maximale* à l'équilibre.

Si un phénomène *réversible* est régi par une équation différentielle, la solution de cette équation doit être *renversible* dans le temps, i.e. doit représenter le phénomène en « sens inverse ». Pour ce faire, l'équation différentielle doit être invariante par la symétrie  $t \rightarrow -t$ .

1. Dans l'équation différentielle, tous les termes sont invariants par le changement de variable  $t' = -t$ , sauf le terme d'amortissement  $2\lambda \frac{dx}{dt}$  qui se transforme en son opposé. C'est donc ce terme qui rend compte, sur le plan équationnel, de l'*irréversibilité* des oscillations amorties.

2. De même qu'au 1., le terme  $\partial n / \partial t$  va se changer en son opposé, et donc rendre *irréversible* le processus de diffusion.

3. La dérivée partielle d'ordre deux par rapport au temps est invariante par la symétrie  $t \rightarrow -t$ , donc cela confirme la réversibilité des phénomènes ondulatoires régis par cette équation (cf. *loi du retour inverse en optique*).

Le troisième principe stipule qu'à une température de 0 K, la matière est totalement ordonnée et figée, donc son entropie est nulle. Cela nous permet de définir une référence pour l'entropie, on peut alors parler de l'entropie d'un système (et non plus de la variation d'entropie) en faisant appel à cette référence.

Pour comparer l'entropie de l'eau dans ces divers états physiques, on utilise la formule de Boltzmann  $S = k_B \ln \Omega$  qui fait intervenir le nombre de microétats  $\Omega$  pour le macroétat considéré. Or le nombre de microétats  $\Omega$  est d'autant plus *faible* que la phase est *ordonnée*, donc :

$$\Omega_{\text{vapeur}} > \Omega_{\text{liq.}} > \Omega_{\text{glace}} \Rightarrow S_{\text{vapeur}} > S_{\text{liq.}} > S_{\text{glace}}.$$

# Exercices

## Exercice 79. Loi de Laplace

1. Rappeler *toutes* les hypothèses permettant d'appliquer la loi de Laplace  $TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$ .
2. Démontrer cette loi en mettant en évidence à chaque étape des calculs les hypothèses précédentes.
3. Donner les trois formes que peut prendre cette loi.

## Exercice 80. Représentation de Clapeyron

1. Déterminer la représentation d'une transformation *isotherme* et d'une transformation *isentropique* d'un gaz parfait ( $\gamma$  est constant) sur un diagramme de Clapeyron.
2. Comparer pour ce gaz parfait les pentes respectives d'une isotherme et d'une isentropique en coordonnées de Clapeyron.
3. Représenter en coordonnées de Clapeyron le cycle de transformations *réversibles* suivant (cycle de Carnot) :

$$P_0 \xrightarrow{\text{isotherme}} P_1 \xrightarrow{\text{adiabatique}} P_2 \xrightarrow{\text{isotherme}} P_3 \xrightarrow{\text{adiabatique}} P_4$$
$$V_0 \xrightarrow{\quad\quad\quad} V_1 \xrightarrow{\quad\quad\quad} V_2 \xrightarrow{\quad\quad\quad} V_3 \xrightarrow{\quad\quad\quad} V_4$$

## Exercice 81. Formule de Reech

Le but de cet exercice est de généraliser le résultat de l'exercice précédent relatif aux pentes respectives des isothermes et des isentropiques.

Pour ce faire, on démontre la formule de Reech pour un fluide *quelconque* :

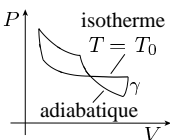
$$\chi_S = \chi_T / \gamma,$$

où  $\chi_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$  (resp.  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ) est le coefficient de compressibilité isentropique (resp. isotherme).

Justifier l'intérêt de travailler avec les coefficients de compressibilité, puis démontrer la formule de Reech.

1. Pour pouvoir appliquer la loi de Laplace, il faut que le fluide étudié soit un gaz parfait, avec  $\gamma = C_p/C_v$  constant, subissant une transformation adiabatique et réversible (i.e. une isentropique).
2. Pour une adiabatique et réversible, en variables  $(T, V)$  (on peut tout aussi bien choisir les autres couples de variables  $(T, P)$  ou  $(P, V)$ ):  $\delta Q_{\text{rév}} = C_v dT + l dV = 0$ . Si le fluide est un gaz parfait, alors  $l = P$  et donc  $\delta Q_{\text{rév}} = C_v dT + P dV = 0$ . Pour  $n$  moles de ce gaz, on peut alors écrire  $\frac{nR}{\gamma-1} dT + nRT \frac{dV}{V} = 0$ , car  $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$  et  $P = \frac{nRT}{V}$ . En simplifiant la relation précédente par  $nRT/(\gamma-1)$ , on obtient :
 
$$\frac{dT}{T} + (\gamma-1) \frac{dV}{V} = 0 \xrightarrow{\gamma \text{ const.}} \ln T + (\gamma-1) \ln V = C^{\text{te}} \Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}}.$$
3. En utilisant l'équation d'état du gaz parfait  $PV = nRT$ , on obtient les deux autres formes de la loi de Laplace :  $PV^\gamma = C^{\text{te}}$  et  $T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{\text{te}}$ .

1. Sur un diagramme de Clapeyron, on trace les courbes  $P = f(V)$  (avec  $T$  fixée ou non) relatives à un fluide. Pour un gaz parfait, au cours d'une évolution isotherme ( $T = T_0$ ):  $PV = nRT_0 = C^{\text{te}}$ , et au cours d'une isentropique (avec  $\gamma$  constant):  $PV^\gamma = C^{\text{te}}$ . On en déduit la forme des courbes ci-contre.



2. Les résultats du 1. permettent d'affirmer qu'en valeur absolue, la pente d'une isentropique est  $\gamma$  fois plus grande que la pente d'une isotherme en coordonnées de Clapeyron.
3. Il s'agit d'un cycle de transformations, donc nécessairement, une des deux isothermes est une compression, et l'autre une détente du fluide. Il en est de même pour les deux transformations adiabatiques.

On remarque qu'il est équivalent de travailler sur les pentes en coordonnées de Clapeyron ou sur les coefficients de compressibilité, donc il suffit de démontrer que  $\chi_S = \chi_T/\gamma$  pour généraliser le résultat du 80, 2.

On étudie un fluide quelconque en coordonnées de Clapeyron  $(P, V)$ , donc  $\delta Q_{\text{rév}} = \lambda dV + \mu dP$ , et pour une isentropique (donc adiabatique) :

$$\delta Q_{\text{rév}} = 0 \Rightarrow \lambda dV + \mu dP = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{\mu}{\lambda} \Rightarrow \chi_S = \frac{\mu V}{\lambda}$$

Dans le cas d'une isotherme:  $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP = 0$ , ce qui donne  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V / \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ , et donc  $\chi_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V / \left(V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\right)$ .

Exprimons maintenant  $\lambda$  et  $\mu$  en fonction de  $C_p$  et  $C_v$  :

$$\delta Q_{\text{rév}} = \lambda dV + \mu dP = C_v dT + l dV = C_p dT + h dP,$$

donc  $dV = 0 \Rightarrow \mu = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$  et  $dP = 0 \Rightarrow \lambda = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ .

En remplaçant  $\lambda$  et  $\mu$ , on trouve:  $\chi_S = C_p/C_v \chi_T = \chi_T/\gamma$ .

# Exercices

## Exercice 82. Travail des forces de pression

Le but de cet exercice est de comparer le travail des forces de pression reçu par une mole d'un gaz parfait monoatomique, au cours d'une transformation isotherme ou isentropique.

1. Rappeler la valeur de  $\gamma$  pour un gaz parfait monoatomique.
2. Calculer le travail des forces de pression  $W_T$  au cours d'une compression isotherme faisant passer le volume de  $V_0$  à  $V_0/2$ . Reprendre le calcul pour  $W_S$ , au cours d'une compression isentropique.
3. Comparer  $W_T$  et  $W_S$ . Conclure.

## Exercice 83. Formules de Clapeyron

Soit un fluide quelconque, uniquement soumis aux forces de pression, dont les coefficients calorimétriques sont  $C_v$ ,  $C_p$ ,  $l$  et  $h$ .

1. Exprimer le premier principe et le second principe sous forme différentielle, en utilisant dans un premier temps les coefficients  $C_v$  et  $l$ , et dans un second temps les coefficients  $C_p$  et  $h$ .
2. Traduire mathématiquement le fait que l'énergie interne  $\mathcal{U}$ , l'enthalpie  $\mathcal{H}$  et l'entropie  $S$  sont des fonctions d'état.
3. En déduire les formules de Clapeyron :

$$l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P .$$

## Exercice 84. Définition de $C_p$ et $C_v$ par l'entropie

1. Rappeler les définitions des capacités calorifiques  $C_p$  et  $C_v$  issues du premier principe.
2. Donner les identités thermodynamiques pour un fluide soumis uniquement aux forces de pression.
3. Démontrer à l'aide des résultats précédents que :

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P .$$

- On a vu au chapitre II que pour une mole d'un gaz parfait monoatomique,  $C_v = 3R/2$  et  $C_p = 5R/2$ , alors  $\gamma = C_p/C_v = 5/3$ .
- Pour une transformation isotherme à la température  $T_0$  :

$$W_T = \int_{V_0}^{V_0/2} -P dV = \int_{V_0}^{V_0/2} -RT_0 \frac{dV}{V} = -RT_0 \ln \left( \frac{V_0/2}{V_0} \right) = RT_0 \ln 2.$$

Pour une isentropique d'un gaz parfait monoatomique  $PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma$  ( $P_0$  est la pression avant compression) car  $\gamma$  est constant (cf. 1.), alors :

$$W_S = \int_{V_0}^{V_0/2} -P_0 V_0^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left( \left( \frac{V_0}{2} \right)^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma} \right) = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} (2^{\gamma-1} - 1).$$

- On a  $W_T = P_0 V_0 \ln 2$  car  $P_0 V_0 = RT_0$ , donc  $\frac{W_S}{W_T} = \frac{2^{\gamma-1} - 1}{(\gamma - 1) \ln 2} > 1$ , en accord avec la comparaison des aires sous les courbes  $P = f(V)$  (exercice 80).

- On a  $dU = \delta W_{\text{rév}} + \delta Q_{\text{rév}}$  et  $dS = \delta Q_{\text{rév}}/T$ . Le fluide étant uniquement soumis aux forces de pression,  $\delta W_{\text{rév}} = -P dV$ , alors en variables

$$-(T, V) : \quad dU = C_v dT + (l - P)dV \text{ et } dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV.$$

$$-(T, P) : \quad dH = C_p dT + (h + V)dP \text{ et } dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP.$$

- En appliquant l'égalité des dérivées partielles croisées (Théorème de Schwarz) aux différentielles totales du 1., on obtient :

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial(l - P)}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial(C_v/T)}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial(l/T)}{\partial T} \right)_V$$

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial(h + V)}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial(C_p/T)}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial(h/T)}{\partial T} \right)_P$$

- En développant les dérivées partielles précédentes, et en simplifiant les égalités, on trouve :  $l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  et  $h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ .

- Les définitions des capacités calorifiques issues du premier principe utilisent  $U$  et

$$\mathcal{H} : C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad C_p = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P.$$

- Pour un fluide uniquement soumis aux forces de pression, on a :

$$dU = T dS - P dV \quad \text{et} \quad d\mathcal{H} = T dS + V dP.$$

- En maintenant le *volume constant*, le premier principe se réécrit sous la forme  $dU = C_v dT$ , et l'identité thermodynamique relative aux variables  $(T, V)$  donne  $dU = T dS$ . On peut alors écrire  $dS = \frac{C_v}{T} dT$ .

En maintenant la *pression constante*, on a de même  $d\mathcal{H} = C_p dT$ , et l'identité thermodynamique relative aux variables  $(T, P)$  :  $d\mathcal{H} = T dS$ . On peut alors écrire  $dS = \frac{C_p}{T} dT$ . Ces résultats se mettent sous la forme :

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

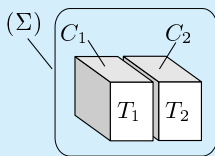
# Exercices

## Exercice 85. Solides en contact thermique (1)

Soient deux solides notés (1) et (2), de capacités calorifiques respectives  $C_1$  et  $C_2$ . Initialement, le solide (1) est à la température  $T_1$ , et le solide (2) à la température  $T_2 > T_1$ .

On suppose que le système ( $\Sigma$ ) constitué des deux solides est *isolé* du milieu extérieur.

Montrer que le second principe exclut les transferts thermiques du solide (1) « froid » vers le solide (2) « chaud ». Pour cela on appliquera successivement le premier principe puis le second principe, au système isolé ( $\Sigma$ ).



## Exercice 86. Solides en contact thermique (2)

Cet exercice utilise les mêmes hypothèses et notations que l'exercice précédent.

1. En supposant les capacités calorifiques  $C_1$  et  $C_2$  constantes, déterminer la température d'équilibre final du système ( $\Sigma$ ).
2. Calculer la variation d'entropie du système ( $\Sigma$ ):  $\Delta S_{(\Sigma)}$  au cours de sa mise à l'équilibre thermique (qui ici est confondu avec l'équilibre thermodynamique).
3. Si on suppose maintenant que  $C_1 = C_2 = C$ , déterminer et discuter le signe de  $\Delta S_{(\Sigma)}$ .

## Exercice 87. Contact avec une source de chaleur

Soit un solide (barreau métallique) de capacité calorifique  $C$  constante, et de température uniforme égale à  $T_1$ . On place ce solide au contact d'une source idéale de chaleur dont la température est  $T_s < T_1$ , et on suppose le système (solide + source) *isolé*.

1. Donner rapidement les caractéristiques principales de la transformation subie par le solide.
2. Calculer la variation d'entropie du solide au cours de son refroidissement, et celle de la source de chaleur.
3. Déterminer l'entropie échangée et l'entropie créée par le solide.



Le premier principe appliqué au système  $(\Sigma)$  donne  $dU_{(\Sigma)} = 0$  car  $(\Sigma)$  est *isolé*. De plus l'énergie interne  $U$  est une grandeur extensive donc  $dU_{(\Sigma)} = dU_{(1)} + dU_{(2)} = 0$ . Les seuls transferts énergétiques ayant lieu entre des solides sont des transferts thermiques, soit  $dU_{(1)} = \delta Q_{(1)}$  et par suite du premier principe  $dU_{(2)} = \delta Q_{(2)} = -\delta Q_{(1)}$ .

Appliquons le second principe à  $(\Sigma)$ , en tenant compte du caractère extensif de l'entropie:  $dS_{(\Sigma)} = dS_{(1)} + dS_{(2)} \geq 0$ , car  $(\Sigma)$  est *isolé*. En utilisant les chaleurs échangées entre les deux solides, le second principe se réécrit:

$$dS_{(\Sigma)} = \frac{\delta Q_{(1)}}{T_1} + \frac{\delta Q_{(2)}}{T_2} \geq 0 \Rightarrow \delta Q_{(2)} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0.$$

Si on suppose que le solide (2) reçoit de la chaleur du solide (1), alors  $\delta Q_{(2)} > 0$ , ce qui entraîne d'après l'équation précédente que  $T_2 < T_1$ : résultat contraire aux hypothèses de départ.

1. Le premier principe appliqué au système  $(\Sigma)$  entre l'état initial et l'état final s'écrit:  $\Delta U_{(\Sigma)} = \Delta U_{(1)} + \Delta U_{(2)} = 0$ , car  $(\Sigma)$  est *isolé*. En notant  $T_f$  la température finale de  $(\Sigma)$ , on trouve  $\Delta U_{(1)} = C_1(T_f - T_1)$  et  $\Delta U_{(2)} = C_2(T_f - T_2)$ , avec  $C_1$  et  $C_2$  constantes. On a finalement:

$$C_1(T_f - T_1) + C_2(T_f - T_2) = 0 \Rightarrow T_f = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}.$$

2. La variation d'entropie de  $(\Sigma)$  est calculée sur un chemin réversible:

$$dS_{(\Sigma)} = C_1 \frac{dT_1}{T_1} + C_2 \frac{dT_2}{T_2} \Rightarrow \Delta S_{(\Sigma)} = C_1 \ln \left( \frac{T_f}{T_1} \right) + C_2 \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right).$$

3. Si on suppose que  $C_1 = C_2 = C$ , alors  $\Delta S_{(\Sigma)} = C \ln \left( \frac{T_f^2}{(T_1 T_2)} \right)$ , avec  $T_f = (T_1 + T_2)/2$ , soit encore  $\Delta S_{(\Sigma)} = C \ln \left( \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right)$ . On a  $(T_1 - T_2)^2 \geq 0 \Leftrightarrow T_1^2 + T_2^2 - 2 T_1 T_2 \geq 0 \Leftrightarrow T_1^2 + T_2^2 + 2 T_1 T_2 \geq 4 T_1 T_2 \Leftrightarrow (T_1 + T_2)^2 \geq 4 T_1 T_2$ , donc  $\Delta S_{(\Sigma)} \geq 0$ : résultat prévisible,  $(\Sigma)$  étant *isolé*.

1. Le solide subit un *refroidissement non quasi-statique*, donc *irréversible*.
2. On évalue toujours une variation d'entropie sur un chemin *réversible associé*, donc pour ce solide (de capacité calorifique  $C$  constante), on considère un refroidissement réversible jusqu'à la température finale  $T_s$ :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = C \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_s} C \frac{dT}{T} = C \ln \left( \frac{T_s}{T_1} \right) < 0.$$

La source étant *idéale*, sa température reste constante; en notant  $Q = C(T_1 - T_s) > 0$  la chaleur reçue par la source, provenant du solide:

$$dS_s = \frac{\delta Q}{T_s} \Rightarrow \Delta S_s = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{1}{T_s} \int \delta Q = \frac{Q}{T_s} = C \left( \frac{T_1}{T_s} - 1 \right).$$

3. L'entropie échangée par le solide est l'opposée de la variation d'entropie de la source car la température de la source est constante:  $\Delta S_e = -\Delta S_s$ . Alors  $\Delta S_i = \Delta S - \Delta S_e = C \left( T_1/T_s - 1 + \ln(T_s/T_1) \right)$ .

# Exercices

## Exercice 88. Détente de Joule-Gay Lussac

Soit  $n_1$  moles d'un gaz parfait de température  $T_1$ , sous la pression  $P_1$ , occupant un volume  $V_1$ . On fait subir à ce gaz une détente de Joule-Gay Lussac dans une enceinte de volume  $V_2$  initialement vide. On suppose que les deux enceintes de volume  $V_1$  et  $V_2$  sont rigides, thermiquement isolées du milieu extérieur et reliées par un robinet.

1. Préciser la température finale  $T_f$  du gaz après la détente.
2. Rappeler la formule (utilisant les variables adaptées au problème) donnant la variation élémentaire d'entropie d'un gaz parfait.
3. En déduire la variation d'entropie entre l'état initial et l'état final. Justifier son signe et préciser le terme de création d'entropie.

## Exercice 89. Étude du mélange de deux gaz parfaits

On reprend le dispositif de l'exercice précédent, en modifiant les conditions initiales. Initialement l'enceinte de volume  $V_2$  est remplie de  $n_2$  moles d'un gaz parfait (différent de celui de l'enceinte de volume  $V_1$ ). Ce gaz est à la température  $T_2$ , sous la pression  $P_2$ . On ouvre le robinet séparant les deux enceintes et on laisse s'établir l'équilibre thermodynamique.

1. Déterminer la valeur des paramètres ( $P_f, V_f, T_f$ ) du système à l'équilibre final. On notera  $C_{mj}$  la capacité calorifique molaire à volume constant du gaz de volume  $V_j$ ; grandeur constante.
2. Calculer la variation d'entropie du système des deux gaz, et le terme de création d'entropie, en considérant que  $C_{m1} = C_{m2}$ .

## Exercice 90. Fonction caractéristique $S(\mathcal{U}, V)$

On considère un gaz parfait monoatomique formé de  $N$  molécules, contenues dans une enceinte rigide, adiabatique et de volume  $V$ .

On admet que le nombre de microétats  $\Omega$  accessibles au système formé des  $N$  molécules du gaz se met sous la forme :

$$\Omega = \lambda V^N f(\mathcal{U}),$$

avec  $\lambda$  une constante et  $f(\mathcal{U})$  une fonction de l'énergie interne.

1. Rappeler la valeur de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique.
2. Différencier l'entropie de ce système, et en déduire la fonction  $f$ .
3. Justifier l'appellation de *fonction caractéristique* attribuée à la fonction  $S(\mathcal{U}, V)$ .

1. Une détente de Joule-Gay Lussac se fait à énergie interne constante. Or pour un gaz parfait,  $\mathcal{U}$  ne dépend que de la température, donc  $T_f = T_i$ .
2. Au cours d'une transformation infinitésimale d'un gaz parfait, on a :

$$dS = n_1 R \left( \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right).$$

3. Au cours d'une telle détente d'un gaz parfait, on a  $dT = 0$ , alors :

$$dS = n_1 R \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = \int_{V_1}^{V_1+V_2} n_1 R \frac{dV}{V} = n_1 R \ln \left( 1 + \frac{V_2}{V_1} \right).$$

Le système total est *isolé* du milieu extérieur, donc l'entropie échangée par le système est nulle,  $\Delta S_e = 0$ . Alors le terme de création d'entropie est égal à la variation d'entropie au cours de la détente :  $\Delta S_i = \Delta S > 0$ , car  $V_2/V_1 > 0$ . On prouve donc quantitativement l'irréversibilité de la détente de Joule-Gay Lussac.

1. Le volume final est  $V_f = V_1 + V_2$ , et la température finale  $T_f$  est obtenue en écrivant que  $\Delta \mathcal{U} = 0$  pour le système *isolé* constitué des deux gaz : 
$$n_1 C_{m1}(T_f - T_1) + n_2 C_{m2}(T_f - T_2) = 0 \Rightarrow T_f = \frac{n_1 C_{m1} T_1 + n_2 C_{m2} T_2}{n_1 C_{m1} + n_2 C_{m2}}.$$
 La pression finale  $P_f$  s'obtient en appliquant la loi des gaz parfaits au mélange, donc  $P_f V_f = n R T_f$ , avec  $V_f = V_1 + V_2$  et  $n = n_1 + n_2$ .
2. L'entropie est une grandeur *extensive*, donc  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ , où  $\Delta S_j$  est l'entropie des  $n_j$  moles de gaz dans l'enceinte de volume  $V_j$ . Ces deux gaz étant parfaits, on a  $dS_j = n_j C_{v,mj} dT/T + n_j R dV/V$  pour le gaz ( $j$ ). En intégrant entre  $T_j$  et  $T_f$  pour la température, entre  $V_j$  et  $V_f$  pour le volume, et en notant  $C = C_{m1} = C_{m2}$ , on obtient pour ce système *isolé* : 
$$\Delta S = \Delta S_i = n_1 C \ln \frac{T_f}{T_1} + n_2 C \ln \frac{T_f}{T_2} + n_1 R \ln \left( 1 + \frac{V_2}{V_1} \right) + n_2 R \ln \left( 1 + \frac{V_1}{V_2} \right).$$

1. L'énergie interne de  $n$  moles d'un gaz parfait monoatomique n'est fonction que de la température et s'écrit  $\mathcal{U}(T) = \frac{3}{2} n R T$  (cf. chapitre 2).
2. La formule de Boltzmann donne l'entropie du gaz parfait monoatomique : 
$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln(\lambda V^N f(\mathcal{U})) = k_B \ln \lambda + N k_B \ln V + k_B \ln \mathcal{U}.$$
 La différentielle de l'entropie  $S$  qui est une fonction de  $(\mathcal{U}, V)$  s'écrit alors :

$$dS = \frac{N k_B}{V} dV + k_B \left( \frac{d \ln f(\mathcal{U})}{d\mathcal{U}} \right) d\mathcal{U}$$

L'identité thermodynamique  $dS = P dV/T + d\mathcal{U}/T$  donne par comparaison :

$$\frac{P}{T} = \frac{N k_B}{V} \quad \text{i.e.} \quad P V = N k_B T \quad \text{et} \quad \frac{1}{T} = k_B \left( \frac{d \ln f(\mathcal{U})}{d\mathcal{U}} \right)$$

Pour déterminer  $f$ , utilisons le fait que  $\mathcal{U} = \frac{3}{2} N k_B T$ , alors :

$$d \ln f(\mathcal{U}) = \frac{3}{2} N d\mathcal{U}/\mathcal{U} \Rightarrow \ln f(\mathcal{U}) = \frac{3}{2} N \ln \mathcal{U} + K \Rightarrow f(\mathcal{U}) = K' \mathcal{U}^{3N/2}$$

3.  $S(\mathcal{U}, V)$  est qualifiée de fonction caractéristique car ses dérivées partielles donnent l'équation d'état et l'énergie interne du système.

# Exercices

## Exercice 91. Étude statistique d'une détente (1)

On étudie la détente de Joule-Gay Lussac de  $N$  molécules d'un gaz parfait contenu dans une enceinte (1) de volume  $V_1$ , isolée du milieu extérieur. Cette détente s'effectue dans une enceinte (2) identique à la première (de volume  $V_2 = V_1$ ), qui est initialement vide.

1. Déterminer le nombre de microétats  $\Omega$  du système à tout instant. On exprimera  $\Omega$  en fonction du nombre total de molécules  $N$  et en fonction du nombre de molécules  $N_1$  occupant le volume  $V_1$ .
2. Comparer les nombres de microétats  $\Omega$  accessibles au système en début et en fin de détente.

## Exercice 92. Étude statistique d'une détente (2)

Cet exercice est la suite du précédent, il utilise les résultats qui y sont démontrés.

1. En utilisant la formule de Stirling :  $\ln N! \simeq N \ln N - N$ , valable pour  $N$  grand, déterminer la variation d'entropie du gaz au cours de la détente, et vérifier l'extensivité de l'entropie.
2. Retrouver la variation d'entropie précédente, en appliquant le second principe.

## Exercice 93. Étude des défauts dans un cristal

Un cristal est constitué par  $N$  ions occupant les nœuds d'un réseau régulier. Lorsque la température augmente, des *lacunes* se forment. On note  $\mathcal{E}$  l'énergie (indépendante de  $T$ ) nécessaire à la formation d'une lacune et  $n$  le nombre de lacunes à la température  $T$ .

1. Déterminer le nombre de microétats  $\Omega$  accessibles au système.
2. En déduire l'entropie du cristal en fonction de la concentration lacunaire  $C = n/N$ , et en utilisant la formule de Stirling (cf. exercice 92).
3. Sachant que l'énergie interne de ce système est  $\mathcal{U} = n\mathcal{E} = N\mathcal{E}C$ , démontrer que :

$$C = \frac{1}{1 + \exp(\mathcal{E}/k_B T)}.$$

1. Le nombre de microétats  $\Omega$  du système est égal au nombre de façons de placer  $N_1$  molécules dans l'enceinte (1) et  $N_2$  molécules dans l'enceinte (2), en imposant la contrainte  $N = N_1 + N_2$ . Du fait de cette contrainte, tous les microétats du système sont obtenus en plaçant  $N_1$  molécules parmi les  $N$  dans l'enceinte (1); il y a  $C_N^{N_1}$  façons de le faire, donc :

$$\Omega = C_N^{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

2. Au début de la détente, on a  $N_1 = N$  donc  $\Omega_i = 1$  et le nombre de microétats est minimal.

Après la détente, lorsque l'équilibre thermodynamique est établi, les deux enceintes contiennent approximativement le même nombre de molécules, soit  $N_1 \simeq N_2 \simeq N/2$  et  $\Omega_f$  est maximal.

1. La formule de Boltzmann s'écrit  $S = k_B \ln \Omega$ , donc au début de la détente  $S = 0$  car  $\Omega_i = 1$ . De plus, avec  $N \simeq \mathcal{N}_A$ , et en remarquant que  $N_2 = N - N_1$ , la formule de Stirling permet d'écrire :

$$\ln \left( \frac{N!}{N_1! N_2!} \right) = \ln(N!) - \ln(N_1!) - \ln(N_2!) \simeq N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2,$$

$$\text{soit } \ln \Omega = \ln \left( \frac{N^N}{N_1^{N_1} N_2^{N_2}} \right), \text{ et en fin de détente } \ln \Omega_f \simeq \ln \left( \frac{N^N}{(N/2)^N} \right), \text{ car}$$

$N_1 \simeq N_2 \simeq N/2$  à l'équilibre thermodynamique (cf. exercice 91). On en déduit donc que  $\Delta S = S_f = k_B \ln \Omega_f = k_B \ln(2^N) = N k_B \ln 2$ .

$S_f$  étant directement proportionnelle à  $N$ , son extensivité s'en déduit.

2. On choisit un chemin réversible isotherme associé à cette détente, car pour une détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz parfait :  $dT = 0$ . Alors :

$$dS = \delta Q_{\text{rév}}/T = n R dV/V = N k_B dV/V \Rightarrow \Delta S = N k_B \ln(2V/V) = N k_B \ln 2.$$

1. Le nombre de microétats  $\Omega$  accessibles au système est égal au nombre de façons de placer  $n$  lacunes parmi les  $N$  sites du réseau, donc  $\Omega = C_N^n$ .

2. Pour accéder à l'entropie du cristal, on utilise la formule de Boltzmann :  $S = k_B \ln \Omega$ . Pour un cristal macroscopique,  $n$  et  $N$  sont « grands » donc la formule de Stirling est applicable :

$$S = k_B \ln \left( \frac{N!}{n!(N-n)!} \right) = k_B (N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)),$$

soit  $S = -N k_B [C \ln C + (1-C) \ln(1-C)]$ , où  $C = n/N$  est la concentration lacunaire du cristal.

3. La température thermodynamique du cristal est définie par :

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \Leftrightarrow \frac{1}{T} = \frac{1}{N \mathcal{E}} \left( \frac{\partial S}{\partial C} \right)_V = -\frac{k_B}{\mathcal{E}} \ln \left( \frac{C}{1-C} \right) \text{ car } U = n \mathcal{E} = N \mathcal{E} C.$$

On en déduit donc la formule de l'énoncé donnant  $C$  fonction de  $T$ .

## 6. Machines thermiques

### Définition

- On appelle *machine thermique* tout dispositif fonctionnant de manière *cyclique* en échangeant avec le milieu extérieur du travail et de la chaleur par l'intermédiaire d'un fluide.
- On peut classer les machines thermiques en deux catégories :

**Les moteurs thermiques**, fournissant du travail au milieu extérieur ( $W < 0$ ) et recevant de la chaleur ;

**Les réfrigérateurs et pompes à chaleur**, recevant du travail du milieu extérieur ( $W > 0$ ) et lui fournissant de la chaleur ( $Q < 0$ ).

*Exemple* Le moteur à quatre temps et le moteur Diesel sont des exemples de machines thermiques d'emploi courant.

### Application des deux principes

- Dans tout ce qui suit, on considère le fluide d'une machine thermique décrivant un cycle de transformations, en système *fermé*. On note  $W$  le travail échangé par ce fluide avec le milieu extérieur et  $Q_i$  la chaleur échangée avec la  $i$ -ème source de chaleur dont la température est  $T_i$ .
- Le premier principe appliqué au *fluide* de la machine thermique décrivant un cycle de transformations, s'écrit :

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

- Le second principe appliqué au *fluide* décrivant un cycle se formule :  $\Delta S = 0 = \Delta S_e + \Delta S_i$ , avec  $\Delta S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$  la chaleur échangée par le fluide avec les sources de chaleur de température  $T_i$ , et  $\Delta S_i \geq 0$  l'entropie créée. On en déduit la *relation de Clausius* :

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \stackrel{\text{irrév}}{\leq} 0 \quad \text{et} \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \stackrel{\text{rév}}{=} 0$$

### Systemes monothermes

- Le fluide de la machine thermique est en contact avec une unique source de chaleur dont la température est  $T_1$ , alors :  $W + Q_1 = 0$  et  $\frac{Q_1}{T_1} \leq 0$ .
- *Énoncé de Kelvin* du second principe :  
Il n'existe pas de machine thermique basée sur un cycle *moteur monotherme*, donc telle que  $W$  soit négatif.

## Systèmes dithermes

Le fluide de la machine thermique est en contact avec deux sources de chaleur de températures respectives  $T_f$  et  $T_c$  (avec  $T_f < T_c$ ), alors :

$$W + Q_f + Q_c = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$$

## Moteurs dithermes

– « Principe » de Carnot :

Pour fournir du travail au milieu extérieur, une *machine ditherme* doit nécessairement recevoir de la chaleur de la source « chaude » ( $T_c$ ) et en fournir à la source « froide » ( $T_f$ ).

– On définit le rendement  $\eta$  d'un moteur par :  $\eta = |W|/Q_{\text{reçue de l'ext.}}$

Pour un moteur ditherme, le premier principe donne :

$$|W| = -W = Q_f + Q_c \Rightarrow \eta = 1 + Q_f/Q_c$$

Le second principe donne pour un cycle réversible et irréversible ditherme :

$$\eta_{\text{rév}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad \text{et} \quad \eta_{\text{irrév}} < 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad \text{Théorème de Carnot}$$

## Réfrigérateur et pompe à chaleur

Ces machines dithermes reçoivent du travail du milieu extérieur :  $W > 0$ , et le premier principe assure alors que  $Q_f + Q_c < 0$ . Deux dispositifs vérifient cette inégalité, mais seul celui tel que  $Q_f > 0$  et  $Q_c < 0$  présente un intérêt pratique.

### 1. Réfrigérateur

On définit l'efficacité  $e_r$  d'un réfrigérateur par le rapport :

$$e_r = \frac{Q_f}{W} \quad \text{donc} \quad e_r = \frac{Q_f}{-Q_c - Q_f} \Rightarrow e_r \leq \frac{T_f}{T_c - T_f} = (e_r)_{\text{max.}}$$

*Exemple* Les réfrigérateurs à fréon sont basés sur ce schéma ditherme.

### 2. Pompe à chaleur

On définit l'efficacité  $e_p$  d'une pompe à chaleur par le rapport :

$$e_p = \frac{-Q_c}{W} \quad \text{donc} \quad e_p = \frac{-Q_c}{-Q_c - Q_f} \Rightarrow e_p \leq \frac{T_c}{T_c - T_f} = (e_p)_{\text{max.}}$$

Dans les deux cas, l'efficacité est maximale dans le cas d'un cycle *réversible*, et peut prendre des valeurs supérieures à l'unité.

# Exercices

## Exercice 94. *Vrai ou faux : les machines thermiques*

1. Une machine thermique polytherme cesse de fonctionner lorsque les températures des sources de chaleur (*non idéales*) deviennent égales.
2. Le fonctionnement d'une machine thermique ne peut pas faire intervenir un changement d'état du fluide décrivant un cycle.
3. La relation de Clausius définit les cycles physiquement réalisables par une machine thermique polytherme.
4. On appelle efficacité d'une machine thermique le rapport du transfert d'énergie *utile* par celui qui est dépensé pour faire fonctionner la machine.

## Exercice 95. *Vrai ou faux : les machines dithermes*

1. Le premier principe impose une limite supérieure à l'efficacité d'une machine ditherme.
2. Une machine ditherme fournit toujours du travail au milieu extérieur.
3. Un *réfrigérateur* et une *pompe à chaleur* ont un cycle ditherme identique.
4. Le rendement  $\eta$  d'un moteur ditherme peut prendre des valeurs supérieures à l'unité.

## Exercice 96. *Approfondissement du cours*

1. Démontrer que pour un cycle *monotherme réversible*, on a nécessairement :  $W = Q = 0$ , où  $W$  (resp.  $Q$ ) est le travail (resp. la chaleur) échangé(e) par le fluide au cours d'un cycle.
2. Montrer qu'une machine ditherme, fonctionnant entre deux sources de *même* température, ne peut être *motrice*.



1. *Vrai*. Si les températures des sources sont égales, elles sont en équilibre thermique avec le fluide (et entre elles), donc il n'y a plus de transfert thermique, et la machine cesse de fonctionner.
2. *Faux*. Le fonctionnement des réfrigérateurs, par exemple, utilise un changement d'état du fréon  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ . En effet, pour un volume de fluide donné, les échanges thermiques sont plus importants si des changements d'état s'opèrent.
3. *Vrai*. La relation de Clausius est la formulation du second principe pour les machines thermiques polythermes, donc elle définit les cycles autorisés par le second principe (i.e. physiquement réalisables).
4. *Vrai*. C'est la définition générale de l'efficacité d'une machine thermique. En appliquant cette définition au réfrigérateur et à la pompe à chaleur ditherme, on retrouve les résultats classiques (cf. rappels de cours).

1. *Faux*. C'est le second principe qui impose une limite supérieure à l'efficacité d'une machine ditherme (les inégalités proviennent du second principe). Mais la valeur de cette limite supérieure est issue de l'application du premier *et* du second principe.
2. *Faux*. Seuls les *moteurs dithermes* fournissent du travail au milieu extérieur. Les réfrigérateurs et les pompes à chaleur fonctionnent à l'aide du travail (souvent de nature électrique) fourni par le milieu extérieur.
3. *Vrai*. Pour une pompe à chaleur, l'intérêt est de chauffer avec la chaleur « prise » à la source froide ; pour un réfrigérateur, l'intérêt est de refroidir en transférant de la chaleur de la source froide vers la source chaude. Dans les deux cas, seul le point de vue change.
4. *Faux*. Un rendement est par définition toujours inférieur ou égal à l'unité, contrairement à une efficacité.

1. Les bilans énergétique et entropique d'une machine thermique *monotherme* s'écrivent :

$$W + Q = 0, \quad \frac{Q}{T} \stackrel{\text{irrév}}{<} 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q}{T} \stackrel{\text{rév}}{=} 0,$$

en notant  $T$  la température de l'unique source de chaleur.

Dans le cas d'un cycle *réversible*, la relation de Clausius impose que  $Q = 0$  car la température  $T$  de la source de chaleur est finie. Le premier principe permet de conclure que :  $W = -Q = 0$ .

2. Si l'on note  $T_0$  la température commune aux deux sources de chaleur, les bilans énergétique et entropique pour ce système ditherme s'écrivent :

$$W + Q_f + Q_c = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_c}{T_0} + \frac{Q_f}{T_0} \leq 0 \Leftrightarrow Q_c + Q_f \leq 0.$$

Alors on en déduit  $W = -(Q_c + Q_f) \geq 0$ , i.e. la machine ne peut être *motrice*, car  $W$  est le travail reçu par le fluide.

# Exercices

## Exercice 97. Bilans énergétique et entropique

On considère le fluide, noté  $(F)$ , d'une machine thermique ditherme fonctionnant entre deux sources de chaleur  $(S_1)$  et  $(S_2)$  de températures respectives  $T_1$  et  $T_2$ , et recevant (algébriquement) le travail  $W$  d'un appareil électro-mécanique noté  $(A)$ .

On note  $Q_{(S_1)}$  et  $Q_{(S_2)}$  les chaleurs reçues (algébriquement toujours) par  $(S_1)$  et  $(S_2)$  respectivement.

En supposant le système  $(\Sigma) = (S_1) \cup (S_2) \cup (F) \cup (A)$  isolé, retrouver les résultats suivants :

$$Q_1 + Q_2 + W = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

$Q_i$  étant la chaleur reçue par  $(F)$ , provenant de la source  $(S_i)$ .

## Exercice 98. Schématisation des transferts énergétiques

Cet exercice étudie les transferts énergétiques au sein d'une machine thermique ditherme.

En représentant schématiquement chacun des éléments de cette machine :

- le fluide  $(F)$ ,
- la source de chaleur « chaude »  $(S_1)$ ,
- la source « froide »  $(S_2)$ ,
- l'appareil  $(A)$  fournissant ou recevant du travail,

indiquer par une flèche le sens des transferts thermiques et mécaniques entre le fluide (pris pour système) et les autres éléments.

## Exercice 99. Nature des machines dithermes

1. Rappeler les bilans énergétique et entropique pour une machine ditherme, fonctionnant entre une source « froide » de température  $T_f$ , et une source « chaude » de température  $T_c$ .
2. En déduire les caractéristiques de toutes les machines dithermes possibles. Pour ce faire on étudiera le signe du travail  $W$  reçu par le fluide, des chaleurs  $Q_c$  et  $Q_f$  échangées par le fluide avec les sources chaude et froide.

Le système ( $\Sigma$ ) est *isolé*, donc le premier principe donne  $\Delta\mathcal{U}_{(\Sigma)} = 0$ .

$$\mathcal{U} \text{ extensive} \Rightarrow \Delta\mathcal{U}_{(\Sigma)} = 0 = \Delta\mathcal{U}_{(S_1)} + \Delta\mathcal{U}_{(S_2)} + \Delta\mathcal{U}_{(F)} + \Delta\mathcal{U}_{(A)}.$$

Pour les sources ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ), seuls interviennent les transferts thermiques, donc  $\Delta\mathcal{U}_{(S_i)} = Q_{(S_i)}$ ; et pour l'appareil, le seul transfert énergétique est le travail  $W' = -W$  *cédé* au fluide:  $\Delta\mathcal{U}_{(A)} = -W$ . Quant au fluide, il subit un *cycle*, donc sa variation d'énergie interne est nulle:  $\Delta\mathcal{U}_{(F)} = 0$ .

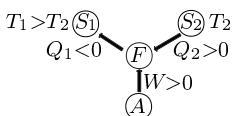
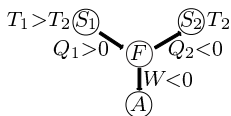
En notant que  $Q_{(S_i)} = -Q_i$  (la chaleur reçue par ( $S_i$ ) est l'opposée de la chaleur reçue par ( $F$ ) provenant de ( $S_i$ )), on aboutit à la formulation suivante du premier principe:  $-W - Q_1 - Q_2 = 0$ , i.e.  $W + Q_1 + Q_2 = 0$ .

De même, le second principe appliqué à ( $\Sigma$ ) *isolé* donne:

$$\Delta S_{(\Sigma)} = \Delta S_{(S_1)} + \Delta S_{(S_2)} + \Delta S_{(F)} + \Delta S_{(A)} \geq 0$$

Sachant que  $\Delta S_i = Q_{(S_i)}/T_i = -Q_i/T_i$ ,  $\Delta S_{(F)} = 0$  pour le cycle du fluide et que  $\Delta S_{(A)} = 0$  car ( $A$ ) ne transfère pas d'énergie thermique, on trouve la relation de Clausius:  $-Q_1/T_1 - Q_2/T_2 \geq 0 \Leftrightarrow Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0$ .

1. Le moteur ditherme: le fluide reçoit de la chaleur de la source chaude ( $Q_1 > 0$ ) et fournit du travail ( $W < 0$ ) et de la chaleur à la source froide ( $Q_2 < 0$ ).
2. La pompe à chaleur et le réfrigérateur: l'énergie électrique ( $W > 0$ ) permet de prendre de la chaleur à la source froide ( $Q_2 > 0$ ) pour la restituer en partie à la source chaude ( $Q_1 < 0$ ).



1. Les bilans énergétique et entropique pour une machine ditherme sont:

$$W + Q_f + Q_c = 0 \quad \text{et} \quad Q_f/T_f + Q_c/T_c \leq 0.$$

2. Toutes les machines dithermes doivent vérifier la relation de Clausius ( $Q_f/T_f + Q_c/T_c \leq 0$ ). Parmi celles qui la vérifient, on distingue quatre cas:

- $W > 0 \Rightarrow Q_c + Q_f < 0$ ,  $Q_c < 0$  et  $Q_f > 0$ : le fluide « pompe » de la chaleur à la source froide et en restitue une partie à la source chaude. C'est le cycle d'une pompe à chaleur ou d'un réfrigérateur.
- $W > 0$ ,  $Q_c < 0$  et  $Q_f < 0$ : cycle sans intérêt pratique.
- $W > 0$ ,  $Q_c > 0$  et  $Q_f < 0$ : cycle sans intérêt pratique.
- $W < 0 \Rightarrow Q_c + Q_f > 0$ , donc  $Q_c > 0$  et  $Q_f < 0$ : le fluide reçoit de la chaleur de la source chaude, en restitue une partie à la source froide, et échange une fraction de l'autre partie sous forme de travail. C'est le cycle du moteur ditherme.

# Exercices

## Exercice 100. Cycle polytherme

On considère le fluide d'une machine thermique, décrivant un cycle de transformations. Ce fluide est en contact avec un thermostat modélisant le milieu extérieur. La température du thermostat, notée  $T_{\text{ext}}$ , varie continûment au cours du cycle.

En appliquant successivement le premier puis le second principe, établir les bilans énergétique et entropique pour ce fluide. On pourra établir une analogie avec les bilans des machines dithermes.

## Exercice 101. Diagrammes entropiques

Les *diagrammes entropiques* sont des diagrammes sur lesquels sont reportées les courbes  $T = f(S)$  relatives à un fluide.

1. Représenter sur un tel diagramme le cycle de Carnot, décrit en coordonnées de Clapeyron, de l'exercice 106.
2. Comparer l'aire « intérieure » à un cycle *réversible* représenté dans les deux types de diagramme : diagramme de Clapeyron et diagramme entropique.
3. En se souvenant que le caractère moteur ou récepteur d'un cycle est lié au sens de parcours de ce cycle en coordonnées de Clapeyron, est-il possible de déterminer graphiquement sur un diagramme entropique si un cycle de transformations est *moteur* ou *récepteur*?

## Exercice 102. Sources de chaleur imparfaites

Cet exercice étudie un moteur ditherme fonctionnant de façon *réversible* entre deux sources de chaleur *imparfaites* : les capacités calorifiques de ces deux sources n'étant pas infinies, leur température varie au cours du fonctionnement de la machine.

On suppose que les capacités calorifiques des deux sources sont identiques et égales à  $C$ .

1. Que peut-on dire sur les températures  $T_1$  et  $T_2$  des deux sources, lorsque le moteur s'arrête de fonctionner?
2. Calculer la température finale des sources de chaleur en fonction des grandeurs introduites dans l'énoncé.

Si l'on applique le premier principe au fluide de la machine, entre deux instants  $t$  et  $t + \Delta t$ , on obtient  $d\mathcal{U} = \delta W + \delta Q$ , où  $\delta W$  est le travail fourni par le milieu extérieur au fluide, et  $\delta Q$  la chaleur cédée par le thermostat au fluide. En intégrant sur le cycle (état initial  $\equiv$  état final), on aboutit à :

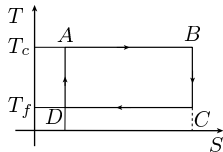
$$\oint_{\text{cycle}} \delta W + \delta Q = W + \oint_{\text{cycle}} \delta Q = 0.$$

En appliquant le second principe au fluide entre les mêmes instants, on a :  $dS = dS_e + dS_i$ , où  $dS_e$  est l'entropie échangée entre le fluide et le thermostat :  $dS_e = \delta Q / T_{\text{ext}}$ . Alors en intégrant sur le cycle :

$$\Delta S = 0 = \oint_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \Delta S_i, \quad \text{avec} \quad \Delta S_i \geq 0 \Rightarrow \oint_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \leq 0.$$

On obtient donc une relation de Clausius *généralisée*, en notant  $\delta Q$  la chaleur échangée lorsque le thermostat est à la température  $T_{\text{ext}}$ .

1. Sur un diagramme entropique  $T = f(S)$ , les deux isothermes (resp. isentropiques) du cycle de Carnot sont représentées par des portions d'horizontales (resp. verticales) (cf. *ci-contre*).



2. L'aire « intérieure » à un cycle représenté en coordonnées entropiques est donnée mathématiquement par  $\oint_{\text{cycle}} T dS$  qui n'est rien d'autre que la chaleur  $Q$  échangée par le fluide au cours du cycle (cf. second principe pour un cycle *réversible*). Or pour un cycle, le premier principe donne  $Q + W = 0$ , et sachant qu'en coordonnées de Clapeyron  $W$  est donné par l'*opposé* de l'aire intérieure au cycle, on en déduit que l'aire algébrique est la même pour ces deux types de diagramme.
3. Alors on peut en déduire que le sens de parcours du cycle est le même.

1. Ce moteur cesse de fonctionner lorsque les deux sources sont à la même température  $T_f$ . En effet, dans ce cas de figure, les transferts thermiques disparaissent et le travail fourni par le fluide s'annule (premier principe).
2. Le cycle du moteur étant *réversible*, les bilans énergétique et entropique pour un cycle *élémentaire* s'écrivent :

$$d\mathcal{U} = \delta W + \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0,$$

où  $\delta Q_i = -C dT_i$  est la chaleur *cédée* (d'où le signe  $-$ ) au fluide par la source de température  $T_i$ . En notant  $T_i^0$  les températures initiales des sources de chaleur, et en remarquant qu'elles ont la même capacité calorifique  $C$ , le bilan entropique *réversible* donne :

$$\int_{T_1^0}^{T_f} \frac{dT_1}{T_1} + \int_{T_2^0}^{T_f} \frac{dT_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \ln \frac{T_f}{T_1^0} + \ln \frac{T_f}{T_2^0} = 0 \Rightarrow T_f = \sqrt{T_1^0 T_2^0}.$$

# Exercices

## Exercice 103. Intérêt pratique d'une pompe à chaleur

On désire comparer le chauffage d'une pièce de température  $T_c$  par deux procédés : le radiateur électrique et la pompe à chaleur. Pour ces deux procédés, l'énergie électrique fournie est la même, on la note  $W_{\text{élec}}$ .

Pour simplifier cette étude, on fera l'hypothèse que la température de la pièce reste constamment à la valeur  $T_c$ , et que la pompe fonctionne de manière réversible entre deux sources idéales de chaleur : la pièce de température  $T_c$  et un lac de température  $T_f$ .

Déterminer l'efficacité de ces deux procédés. Comparer leur valeur et conclure.

## Exercice 104. Étude d'une pompe à chaleur

Cet exercice utilise les notations de l'exercice précédent. En revanche, les hypothèses sont modifiées : on prend maintenant en compte les variations de la température  $T$  de la pièce dont la capacité calorifique est  $C$ , et la température initiale est celle du lac ( $T_f$ ).

L'hypothèse sur la réversibilité du cycle de la pompe étant maintenue, déterminer le travail électrique nécessaire à un échauffement de  $\Delta T = 10 \text{ K}$  de la pièce.

Calculer le travail électrique utilisé par un radiateur pour le même échauffement, et conclure.

## Exercice 105. Fonctionnement irréversible

Cet exercice est la suite des deux précédents, il en utilise les notations. Maintenant, on admet que l'hypothèse d'un fonctionnement réversible de la pompe n'est plus recevable, et on néglige à nouveau les variations de la température de la pièce qui reste à la valeur  $T_c$ .

Des mesures expérimentales montrent que les quantités de chaleur  $Q_f$  et  $Q_c$  échangées par le fluide avec les sources froides et chaudes sont reliées aux températures  $T_f$  et  $T_c$  par l'équation suivante :

$$\frac{Q_f}{T_f} + \alpha \frac{Q_c}{T_c} = 0, \quad \text{avec } 0 < \alpha < 1$$

Calculer l'efficacité de cette pompe. Comparer sa valeur à celles obtenues dans l'exercice 103.

Pour le radiateur électrique en *régime permanent* (sa température étant constante), le bilan énergétique est :  $W_{\text{élec}} + Q = 0$ , car son énergie interne (ou enthalpie) ne dépend que de la température (système solide). Alors son efficacité  $e_r$  est donnée par :  $e_r = |Q|/W_{\text{élec}} = -Q/W_{\text{élec}} = 1$ .

Pour la pompe à chaleur *réversible*, les bilans énergétique et entropique, avec les hypothèses de l'énoncé, se formulent :

$$W_{\text{élec}} + Q_f + Q_c = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0.$$

L'efficacité  $e_p$  de cette pompe est définie par :  $e_p = -Q_c/W_{\text{élec}}$ , soit  $e_p = Q_c/(Q_c + Q_f)$ , et en utilisant le bilan entropique réversible  $e_p = \frac{T_c}{T_c - T_f} > 1$ . Alors  $e_p > e_r$ , donc une pompe à chaleur est plus efficace qu'un simple radiateur électrique.

Si l'on note  $T$  la température de la pièce à l'instant  $t$ , les bilans énergétique et entropique pour un cycle *élémentaire réversible* donnent :

$$\delta W_{\text{élec}} + \delta Q_c + \delta Q_f = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\delta Q_c}{T} + \frac{\delta Q_f}{T_f} = 0,$$

où  $\delta Q_c = -C dT$  est la chaleur *cédée* par la pièce au fluide de la pompe, alors  $\delta W_{\text{élec}} = C dT - \delta Q_f = C dT - CT_f dT/T = C(1 - T_f/T) dT$ .

Le travail  $W_{\text{élec}}^p$  dépensé par la pompe pour échauffer la pièce de  $\Delta T$  est :

$$W_{\text{élec}}^p = C \int_{T_f}^{T_f + \Delta T} \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) dT = C \left[ \Delta T - T_f \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_f}\right) \right].$$

Pour le radiateur :  $\delta W_{\text{élec}} = C dT$  (cf. *exercice 103*), donc  $W_{\text{élec}}^r = C \Delta T$ , et donc  $W_{\text{élec}}^p < W_{\text{élec}}^r$  : pour un échauffement identique, la pompe à chaleur est plus économique qu'un radiateur.

Le bilan énergétique pour un cycle de cette pompe à chaleur fonctionnant entre deux sources idéales de chaleur est :

$$\Delta U = 0 = W_{\text{élec}} + Q_c + Q_f$$

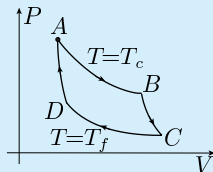
Le fonctionnement de cette pompe à chaleur étant *irréversible* le bilan entropique nous donne l'inégalité suivante :  $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0$ . Cette inégalité ne permet pas de calculer l'efficacité  $e_i = -Q_c/W$  de la pompe, elle nous donne uniquement une borne supérieure pour les valeurs possibles de  $e_i$ . Cette borne supérieure est atteinte pour un fonctionnement *réversible*, sa valeur est donc celle de l'exercice 103, c'est-à-dire  $e_p$ .

Le bilan énergétique donne  $e_i = Q_c/(Q_c + Q_f)$ , et pour cette pompe  $\frac{Q_f}{T_f} + \alpha \frac{Q_c}{T_c} = 0$ , donc  $e_i = \frac{T_c}{T_c - \alpha T_f}$  et  $e_r = 1 < e_i < e_p$ , car  $0 < \alpha < 1$ .

# Exercices

## Exercice 106. Cycle de Carnot

On considère le cycle réversible de Carnot (figure ci-contre), décrit par  $n$  moles d'un gaz parfait ( $\gamma$  constant) constituant le fluide d'une machine thermique ditherme. En notant  $T_c$  (resp.  $T_f$ ) la température de la source « chaude » (resp. « froide »), on a :

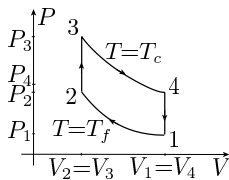


$$A \xrightarrow{\text{isotherme } T=T_c} B \xrightarrow{\text{isentropique}} C \xrightarrow{\text{isotherme } T=T_f} D \xrightarrow{\text{isentropique}} A$$

1. Le cycle de cette machine ditherme est-il moteur ou récepteur ?
2. Calculer les travaux et chaleurs échangés par le fluide au cours des transformations du cycle. En déduire le travail utile récupéré.

## Exercice 107. Cycle de Stirling

Un gaz parfait constitue le fluide d'un moteur ditherme fonctionnant entre une source « chaude » de température  $T_c$ , et une source froide de température  $T_f$ . Ce gaz décrit un cycle appelé *cycle de Stirling* constitué de deux isothermes ( $T_c$  et  $T_f$ ) et de deux isochores (figure ci-contre). La réalisation pratique du moteur de Stirling est telle que les transferts thermiques au cours des deux isochores sont internes au moteur.

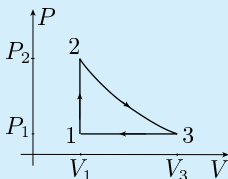


1. Quel est le rendement maximal théorique de ce moteur ?
2. On suppose que  $C_v$  est une constante. Déterminer le rendement du moteur et commenter le résultat obtenu.

## Exercice 108. Moteurs à 2 temps : cycle de Lenoir

Le cycle de Lenoir, décrit sur la figure ci-contre, fut utilisé dans les moteurs à combustion interne à 2 temps. Ce cycle est composé des transformations suivantes :

- 1  $\rightarrow$  2 : échauffement isochore ;
- 2  $\rightarrow$  3 : détente adiabatique réversible ;
- 3  $\rightarrow$  1 : échappement isobare.



Calculer le rendement  $\eta$  de ce moteur à 2 temps, si le fluide utilisé est un gaz parfait ( $\gamma$  constant). On exprimera ce résultat en fonction du rapport  $\Gamma = P_2/P_1$ .



- Si le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique, il est *récepteur*, sinon il est *moteur*. Donc ici, il s'agit bien d'un cycle moteur.
- On a  $W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$  et  $Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$ . Pour les isothermes  $A \rightarrow B$  et  $C \rightarrow D$  :  $\Delta U_{AB} = \Delta U_{CD} = 0$  car le gaz est parfait. Donc  $Q_{AB} = -W_{AB}$  et  $Q_{CD} = -W_{CD}$  et pour une transformation isotherme :  $W_{ij} = - \int_{V_i}^{V_j} P dV = -nRT \int_{V_i}^{V_j} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_j}{V_i}$ . Donc  $Q_{AB} = nRT_c \ln(V_B/V_A)$  et  $Q_{CD} = nRT_f \ln(V_D/V_C)$ . Pour les isentropiques  $B \rightarrow C$  et  $D \rightarrow A$  :  $Q_{BC} = Q_{DA} = 0$ , et l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que de  $T$  :  

$$\Delta U_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_f - T_c) = W_{BC} < 0 \text{ et } \Delta U_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_c - T_f) = W_{DA} > 0.$$
 Le travail *utile* est alors :  $W_u = -W = nRT_c \ln V_B/V_A + nRT_f \ln V_D/V_C$ .

- Le rendement maximal théorique d'un moteur ditherme réversible est donné par le théorème de Carnot :  $\eta_{\max} = 1 - T_f/T_c$ .
- Au cours des isochores  $2 \rightarrow 3$  et  $4 \rightarrow 1$  :  $W_{2 \rightarrow 3} = W_{4 \rightarrow 1} = 0$  car  $dV = 0$ . Le premier principe donne  $Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} = C_v(T_c - T_f)$  et  $Q_{4 \rightarrow 1} = \Delta U_{4 \rightarrow 1} = C_v(T_f - T_c)$ , donc  $Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1} = 0$ . Tout se passe comme si le moteur n'échangeait pas de chaleur avec l'extérieur. Au cours des isothermes  $T_c$  et  $T_f$  :  $\Delta U = 0$ , donc  $Q = -W$ . En utilisant le résultat démontré dans l'exercice précédent, on trouve :  

$$Q_{1 \rightarrow 2} = nRT_f \ln(V_2/V_1) < 0 \text{ et } Q_{3 \rightarrow 4} = nRT_c \ln(V_4/V_3) > 0.$$
 Le bilan énergétique du cycle s'écrit alors :  $W + Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4} = 0$  et le rendement du moteur est  $\eta = -W/Q_c = (Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 4})/Q_{3 \rightarrow 4} = 1 - T_f/T_c$  car  $\ln(V_2/V_1) = -\ln(V_4/V_3)$ . L'intérêt de ce moteur est donc d'avoir un rendement égal au rendement  $\eta_{\max}$  du cycle de Carnot.

On note  $W$  le travail *reçu* par le gaz au cours d'un cycle, et  $Q_{1 \rightarrow 2}$  la chaleur fournie au système au cours de la transformation  $1 \rightarrow 2$ . Alors le rendement  $\eta$  du cycle de Lenoir est :  $\eta = -W/Q_{1 \rightarrow 2}$ .

Le premier principe appliqué au cycle de Lenoir donne  $\Delta U = 0 = W + Q$ , avec  $Q = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{3 \rightarrow 1}$  car l'étape  $2 \rightarrow 3$  est adiabatique (donc  $P_2^{\frac{1}{\gamma}-1} T_2 = P_3^{\frac{1}{\gamma}-1} T_3$ ), alors  $\eta = 1 + Q_{3 \rightarrow 1}/Q_{1 \rightarrow 2}$ .

Pour l'isochore  $1 \rightarrow 2$  :  $Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$ , et  $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ .

Pour l'isobare  $3 \rightarrow 1$  :  $Q_{3 \rightarrow 1} = \Delta H_{3 \rightarrow 1} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} (T_1 - T_3)$  et  $P_3 = P_1$ .

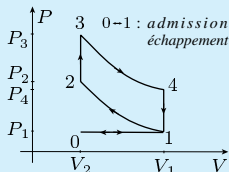
Avec les résultats ci-dessus :  $\eta = 1 + \gamma \frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_1} = 1 - \gamma \frac{1 - \Gamma^{1/\gamma}}{1 - \Gamma}$ .

# Exercices

## Exercice 109. Cycle de Beau de Rochas

Le cycle de Beau de Rochas constitue le cycle du moteur à explosion à 4 temps :

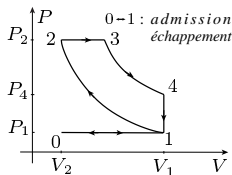
- 1  $\rightarrow$  2 : compression adiabatique ;
- 2  $\rightarrow$  3 : échauffement isochore ;
- 3  $\rightarrow$  4 : détente adiabatique réversible ;
- 4  $\rightarrow$  1 : refroidissement isochore.



Le cycle ci-dessus est un cycle *idéalisé* modélisant le cycle réel. Calculer le rendement  $\eta$  de ce cycle idéalisé pour un gaz parfait monoatomique. On exprimera  $\eta$  en fonction de  $\alpha = V_1/V_2$ , rapport volumétrique du moteur.

## Exercice 110. Étude du moteur Diesel

Le moteur Diesel est, tout comme le moteur à explosion, un moteur à combustion interne à 4 temps. Son cycle diffère de celui de Beau de Rochas par l'étape 2  $\rightarrow$  3, qui dans le cas présent est un échauffement *isobare*.



Ce cycle, représenté en coordonnées de Clapeyron sur la figure ci-dessus, est décrit par un gaz parfait monoatomique (de l'hélium).

Calculer le rendement  $\eta$  du moteur ainsi formé. On exprimera le résultat en fonction des rapports volumétriques  $\alpha = V_1/V_2$  et  $\beta = V_1/V_3$  du moteur.

## Exercice 111. Bilan énergétique d'un turbopropulseur

Un moteur à réaction est alimenté en gaz par une canalisation calorifugée. À l'entrée du moteur, le gaz est dans les conditions  $(P_1, T_1)$  de pression et de température. On suppose de plus que la vitesse d'ensemble à l'entrée de cette machine est négligeable.

À la traversée du moteur, ce dernier cède au gaz le travail  $w'$  et la quantité de chaleur  $q$  par unité de masse.

Sachant que le gaz quitte le moteur par une seconde canalisation calorifugée, avec la vitesse d'ensemble  $\vec{v}_2$ , et dans les conditions  $(P_2, T_2)$ , démontrer qu'en régime stationnaire :

$$h_2 - h_1 + \frac{1}{2}v_2^2 = w' + q$$

où  $h_i$  est l'enthalpie massique dans les conditions  $(P_i, T_i)$ .

La chaleur est fournie au fluide au cours de l'étape  $2 \rightarrow 3$  :  $Q_{2 \rightarrow 3} > 0$  et le fluide cède le travail  $W' = -W > 0$  au milieu extérieur, alors le rendement de ce cycle est :  $\eta = W'/Q_{2 \rightarrow 3} = -W/Q_{2 \rightarrow 3}$ .

Les étapes  $1 \rightarrow 2$  et  $3 \rightarrow 4$  étant adiabatiques :  $W + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1} = 0$ . Alors le rendement se formule comme suit :  $\eta = 1 + Q_{4 \rightarrow 1}/Q_{2 \rightarrow 3}$ .

Pour les étapes isochores :  $W = 0 \Rightarrow Q_{i \rightarrow j} = \Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_j - T_i)$ , avec  $\gamma = 5/3$  pour un gaz parfait monoatomique. Les transformations  $2 \rightarrow 3$  et  $4 \rightarrow 1$  étant isochores :  $\eta = 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}$ .

Pour faire apparaître le rapport volumétrique  $\alpha = V_1/V_2 = V_4/V_3$  dans  $\eta$ , écrivons la loi de Laplace  $TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$  pour les isentropiques  $1 \rightarrow 2$  et  $3 \rightarrow 4$  :  $T_4/T_3 = (V_3/V_4)^{\gamma-1}$  et  $T_1/T_2 = (V_2/V_1)^{\gamma-1}$ . On trouve alors :  $\eta = 1 - \alpha^{1-\gamma}$ .

Le cycle de Diesel utilise un échauffement isobare, donc :

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta H_{2 \rightarrow 3} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}(T_3 - T_2) \Rightarrow \eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2}.$$

Il s'agit maintenant de faire le lien entre les températures ci-dessus et les rapports volumétriques  $\alpha = V_1/V_2$  et  $\beta = V_1/V_3$ . Pour ce faire, on utilise comme dans l'exercice précédent, la loi de Laplace :

$$T_4 = T_3 \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} = T_3 \left( \frac{V_3}{V_1} \right)^{\gamma-1} = T_3 \beta^{1-\gamma} \quad \text{et} \quad T_1 = T_2 \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = T_2 \alpha^{1-\gamma}.$$

Ceci nous permet d'écrire :  $\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\beta^{1-\gamma} - (T_2/T_3)\alpha^{1-\gamma}}{1 - T_2/T_3}$ . On conclut en écrivant que  $T_2/T_3 = (P_2 V_2)/(P_3 V_3) = V_2/V_3 = \beta/\alpha$ , alors :

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\beta^{-\gamma} - \alpha^{-\gamma}}{1/\beta - 1/\alpha}.$$

On utilise dans cette solution les notations et certains résultats de la correction de l'exercice 69 ; il est donc nécessaire de l'avoir déjà résolu.

L'application du premier principe généralisé entre les instants  $t$  et  $t + \Delta t$  donne :  $\Delta \mathcal{E} = \Delta(\mathcal{E}_{p_{\text{ext}}} + K + U) = W + Q$ .

Le travail des forces de pression  $W_p$  est donné par :

$$W_p = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2,$$

où  $V_1$  (resp.  $V_2$ ) est le volume de la masse  $m$  de gaz entrant dans (resp. sortant du) turbopropulseur.

De plus,  $\Delta \mathcal{E}_{p_{\text{ext}}} = 0$  si l'on suppose la canalisation horizontale, et  $\Delta K = \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2$  en négligeant le mouvement d'ensemble du gaz entrant.

Le premier principe se reformule :

$$U_2 - U_1 + \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2 = P_1 V_1 - P_2 V_2 + W' + Q,$$

avec  $W'$  le travail cédé par la machine au gaz, soit par unité de masse :

$$h_2 - h_1 + \frac{1}{2} \bar{v}_2^2 = w' + q, \quad \text{où } h_i = (U_i + P_i V_i)/m.$$

## 7. Les potentiels thermodynamiques

### Introduction

- L'énoncé du second principe (cf. chapitre 5) donne un *critère d'évolution* pour les *systèmes isolés* :  $\Delta S \geq 0$ , l'inégalité (resp. l'égalité) correspondant au cas de transformations irréversibles (resp. réversibles).
- Le but de ce chapitre est d'introduire de nouvelles fonctions, appelées *potentiels thermodynamiques*, permettant d'exprimer simplement les critères d'évolution associés à des systèmes non isolés, dans des conditions expérimentales données.

### Définition

On appelle *potentiel thermodynamique* une fonction  $\Psi$  des paramètres d'état du système et du milieu extérieur (le potentiel thermodynamique dépend des contraintes imposées par le milieu extérieur) possédant les propriétés suivantes :

- $\Psi$  détermine l'évolution du système,
- $\Psi$  *décroit* lors d'une évolution spontanée du système, pour être *minimale* à l'équilibre thermodynamique.

*Exemple* L'opposée de l'entropie  $-S$  est un potentiel thermodynamique pour l'étude des systèmes isolés (cf. *second principe*).

### Évolution monotherme d'un système

#### Rappel

Un système subit une transformation *monotherme* si la température du milieu extérieur, notée  $T_0$ , est constante.

*Exemple* Toutes les transformations ayant lieu à l'air libre ( $T_{\text{ext}} = T_0$ ) sont monothermes.

#### Condition d'évolution et d'équilibre

Si le système échange le travail  $W$  et la chaleur  $Q$  avec le milieu extérieur :

$$\Delta U = W + Q \text{ et } \Delta S = \Delta S_e + \Delta S_i, \text{ avec } \Delta S_e = Q/T_0 \text{ et } \Delta S_i \geq 0.$$

On note (i) et (f) l'état initial et final, alors  $\Delta U = U_f - U_i$  et  $\Delta S = S_f - S_i$

$$Q \leq T_0(S_f - S_i) \Rightarrow (U_f - T_0 S_f) - (U_i - T_0 S_i) \leq W$$

En introduisant la fonction  $F^* = U - T_0 S$ , qui dépend du système et du milieu extérieur (par le biais de  $T_0$ ), on a :

$$\boxed{\Delta F^* = F_f^* - F_i^* \leq W}, \quad \text{avec} \quad \boxed{F^* = U - T_0 S}.$$

#### Évolution monotherme et isochore d'un système

Dans le cas d'un système soumis uniquement aux forces de pression et évoluant de façon isochore :

$$W = 0 \Rightarrow \boxed{\Delta F^* \leq 0},$$

donc  $F^*$  est le potentiel thermodynamique associé à ce système évoluant dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus.

### Évolution monotherme et monobare d'un système

Le travail des forces de pression d'un système subissant une transformation *monobare* ( $P_{\text{ext}} = P_0$  est une constante) est  $W = -P_0(V_f - V_i)$ , alors :  $(U_f + P_0 V_f - T_0 S_f) - (U_i + P_0 V_i - T_0 S_i) \leq 0$ , i.e. :

$$\boxed{\Delta G^* \leq 0}, \quad \text{avec} \quad \boxed{G^* = U + P_0 V - T_0 S},$$

donc  $G^*$  est le potentiel thermodynamique associé à ce système évoluant dans les conditions précisées ci-dessus.

### Travail maximum récupérable

Si  $W = W_p + W' < 0$ , où  $W_p$  est le travail des forces de pression et  $W'$  la somme des autres travaux, c'est-à-dire si le système fournit du travail au milieu extérieur, alors :

- $\boxed{|W| \leq -\Delta F^*}$  : le travail *récupérable* au cours d'une transformation monotherme est limité par l'opposé de la variation de  $F^*$ . La valeur maximale du travail est atteinte pour une évolution *réversible*.
- Pour une transformation qui est de plus *isochore* :  $\boxed{|W'| \leq -\Delta F^*}$ , et si elle est *monobare* :  $\boxed{|W'| \leq -\Delta G^*}$ .

### Énergie libre $F$ et enthalpie libre $G$

- On impose maintenant que la température  $T$  du système vérifie :  $T_i = T_f = T_0$  (réalisable avec une transformation isotherme par exemple), alors  $(U_f - T_f S_f) - (U_i - T_i S_i) \leq W$ . En introduisant la *fonction d'état*  $\boxed{F = U - TS}$ , appelée *énergie libre*, on obtient :  $\boxed{\Delta F \leq W}$ , et si le système est maintenu à volume constant :  $\boxed{\Delta F \leq W'}$ .
- En imposant la contrainte  $P_i = P_f = P_0$ , où  $P$  est la pression du système, on aboutit à :  $(U_f + P_f V_f - T_f S_f) - (U_i + P_i V_i - T_i S_i) \leq W$ , soit en introduisant la *fonction d'état*  $\boxed{G = U + PV - TS = \mathcal{H} - TS}$  appelée *enthalpie libre* :  $\boxed{\Delta G = G_f - G_i \leq W'}$ .
- Les identités thermodynamiques pour ces fonctions d'état s'écrivent :

$$\boxed{\begin{array}{ll} F = F(T, V) & dF = -S dT - P dV \\ G = G(T, P) & dG = -S dT + V dP \end{array}}$$

# Exercices

## Exercice 112. *Vrai ou faux : potentiel thermodynamique*

1. Un potentiel thermodynamique est toujours une fonction d'état.
2. L'énergie interne  $\mathcal{U}$  et l'enthalpie  $\mathcal{H}$  peuvent jouer le rôle de potentiels thermodynamiques pour des systèmes évoluant dans des conditions particulières.
3. Un potentiel thermodynamique est toujours construit à partir de l'entropie  $S$ .
4. Le choix d'un potentiel thermodynamique est indépendant des conditions expérimentales imposées au système étudié.

## Exercice 113. *Vrai ou faux : les fonctions $F^*$ et $G^*$*

1.  $F^*$  et  $G^*$  ne sont fonctions que du système étudié.
2. Pour une transformation réversible, la fonction  $F^*$  s'identifie à  $F$  et la fonction  $G^*$  à  $G$ .
3.  $F^*$  et  $G^*$  peuvent augmenter au cours d'une transformation d'un système.
4. La relation  $\Delta F^* \leq W$  n'est valable que dans le cas d'un système subissant une transformation *monotherme et isochore*.
5.  $F^*$  et  $G^*$  sont des fonctions d'état.

## Exercice 114. *Vrai ou faux : énergie et enthalpie libre*

1.  $F$  et  $G$  ne sont fonctions que du système étudié.
2. L'enthalpie libre  $G = \mathcal{H} - TS$  peut être le potentiel thermodynamique d'un système ouvert.
3. On ne peut pas avoir  $\Delta F = W$  ou  $\Delta G = W$  au cours d'une transformation irréversible.
4. La variation d'enthalpie libre d'un gaz parfait subissant une transformation isotherme est nulle.

1. *Faux.* Une fonction d'état peut être un potentiel thermodynamique, mais réciproquement, il n'est pas nécessaire qu'un potentiel thermodynamique soit une fonction d'état (cf. définition).
2. *Vrai.* Pour les systèmes tels que l'entropie est constante, on a  $\Delta F = \Delta(\mathcal{U} - TS) = \Delta\mathcal{U}$  si l'évolution a lieu à volume constant et  $\Delta G = \Delta(\mathcal{H} - TS) = \Delta\mathcal{H}$  si la pression est constante. Donc sous ces conditions,  $\mathcal{U}$  et  $\mathcal{H}$  sont des potentiels thermodynamiques.
3. *Vrai.* Les potentiels thermodynamiques sont nécessairement construits à partir de l'entropie  $S$  (sauf si  $S$  est constante cf. 2.), car ils déterminent l'évolution d'un système, régi par les lois issues du second principe.
4. *Faux.* Dans le cas d'un système évoluant de manière monotherme, le potentiel thermodynamique  $F^* = \mathcal{U} - T_0 S$  fait intervenir la température  $T_0$  qui est imposée par le milieu extérieur au système.

1. *Faux.* Le potentiel thermodynamique  $F^* = \mathcal{U} - T_0 S$  fait intervenir la température  $T_0$  paramètre d'état du milieu extérieur.
2. *Vrai.* Si la transformation est réversible, à tout instant le système est en équilibre thermique avec le milieu extérieur:  $T = T_0$ , alors :  

$$F^* = \mathcal{U} - T_0 S = \mathcal{U} - TS = F \text{ et } G^* = \mathcal{H} - T_0 S = \mathcal{H} - TS = G.$$
3. *Vrai.* Si le système reçoit du travail du milieu extérieur, alors  $F^*$  et  $G^*$  augmentent.
4. *Faux.* L'inégalité  $\Delta F^* \leq W$  est applicable aux systèmes évoluant de façon monotherme. Si de plus la transformation est isochore, le travail des forces de pression  $W_p$  est nul, donc  $\Delta F^* \leq W'$ .
5. *Faux.* Une fonction d'état ne fait intervenir que les paramètres d'état du système, or  $F^*$  et  $G^*$  font intervenir la température  $T_0$  du milieu extérieur.

1. *Vrai.* Les fonctions d'état  $F = \mathcal{U} - TS$  et  $G = \mathcal{H} - TS$  sont construites à partir de fonctions et paramètres d'état du système étudié, donc contrairement à  $F^*$  et  $G^*$ , les fonctions  $F$  et  $G$  ne dépendent que du système.
2. *Faux.* Si le système est ouvert (i.e. il y a échange de matière avec l'extérieur), l'enthalpie libre  $G$  dépend d'un paramètre de composition du système (par exemple  $n$  pour un système gazeux), donc on ne peut plus écrire  $dG \leq 0$ , et en déduire que  $G$  est un potentiel thermodynamique.
3. *Vrai.* Si la transformation est irréversible le second principe impose des inégalités strictes, ce qui conduit à  $\Delta F < W$  ou  $\Delta G < W$ .
4. *Faux.* Si la transformation est isotherme:  $\Delta G = \Delta\mathcal{H} - T\Delta S$ , et si de plus le gaz est parfait  $\Delta\mathcal{H} = 0$  car l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température. On a finalement  $\Delta G = T\Delta S \neq 0$  car  $\Delta S \neq 0$  pour une isotherme d'un gaz parfait.

# Exercices

## Exercice 115. *Approfondissent du cours*

1. Justifier l'appellation de *potentiel thermodynamique* donnée aux fonctions permettant l'étude de l'évolution des systèmes thermodynamiques.
2. Quel est le potentiel thermodynamique associé à l'étude de l'évolution d'un système supposé *isolé*?
3. Justifier l'appellation d'*énergie libre* et d'*enthalpie libre* donnée aux fonctions d'état  $F$  et  $G$ .

## Exercice 116. *Second principe selon Kelvin*

Lord Kelvin a énoncé le second principe de la façon suivante : « *Il n'existe pas de moteur monotherme fonctionnant de manière cyclique* ».

1. Quel choix de potentiel thermodynamique doit-on faire pour étudier le système décrit par Kelvin dans son énoncé du second principe?
2. Démontrer à l'aide de cette fonction le résultat énoncé ci-dessus.

## Exercice 117. *Explosion d'un ballon*

On considère un ballon contenant  $n$  moles d'air (gaz parfait), placé dans une atmosphère localement isotherme à la température  $T_0$ . L'air contenu dans le ballon est sous la pression  $P > P_0$  et à la température  $T = 2T_0$ , où  $P_0$  est la pression atmosphérique.

Suite à une perturbation extérieure au système, le ballon explose. On modélise cette explosion de la façon suivante : on suppose que les  $n$  moles d'air contenues dans le ballon subissent une *détente monotherme monobare et irréversible* jusqu'au volume  $V_0 = 2V$  vérifiant l'équation d'état  $P_0 V_0 = nRT_0$ .

Calculer la variation de la fonction  $G^* = \mathcal{U} + P_0 V - T_0 S$  au cours de l'explosion. Étudier et commenter le signe de  $\Delta G^*$ .



1. La notion de *potentiel*, empruntée à la mécanique, est ici applicable par analogie à la thermodynamique. En effet, l'étude de l'énergie potentielle d'un système mécanique, dont l'énergie cinétique initiale est nulle, montre que :  $\mathcal{E}_p$  est décroissante au cours du mouvement, i.e.  $d\mathcal{E}_p \leq 0$ , et également que  $\mathcal{E}_p$  est minimale à l'équilibre.
2. D'après le second principe, l'entropie  $S$  d'un système isolé ne peut qu'augmenter, et cette dernière est maximale à l'équilibre thermodynamique. Donc la fonction  $-S$  (appelée *néguentropie*) pour un système isolé est décroissante et minimale à l'équilibre : c'est donc le potentiel thermodynamique associé à l'étude de ce système.
3. L'appellation *libre* fait référence au fait que  $\Delta F$  et  $\Delta G$  représentent le travail maximum récupérable, donc « libérable » par le système étudié.

1. Le choix du potentiel thermodynamique permettant de décrire le fluide d'un moteur monotherme dépend des contraintes imposées à ce fluide : la transformation est *monotherme* donc deux choix s'offrent à nous suivant les conditions expérimentales :  $F^* = \mathcal{U} - T_0 S$ , si le volume du fluide est constant et  $G^* = \mathcal{H} - T_0 S$ , si la pression extérieure est constante,  $T_0$  étant la température de l'unique source de chaleur du moteur.
2. Supposons l'existence d'un moteur monotherme, alors  $W < 0$ , où  $W$  est le travail reçu par le fluide au cours d'un cycle du moteur.  
De plus pour ce moteur *monotherme*, on a  $\Delta F^* \leq W$ , avec  $F^* = \mathcal{U} - T_0 S$ . Or  $\Delta F^* = \Delta \mathcal{U} - T_0 \Delta S$ , car la température  $T_0$  de la source est constante.  
Pour une transformation *cyclique*,  $\Delta \mathcal{U} = \Delta S = 0$ , ce qui entraîne  $\Delta F^* = 0$  et  $0 \leq W$  : résultat incompatible avec l'hypothèse d'un moteur.

La température et la pression de l'atmosphère étant constantes (au moins localement), on peut écrire  $\Delta G^* = \Delta \mathcal{U} + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S$ .

L'air contenu dans le ballon étant supposé parfait, sa variation d'énergie interne vaut

$$\Delta \mathcal{U} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_0 - T), \text{ en prenant } \gamma \text{ constant.}$$

On évalue la variation d'entropie  $\Delta S$ , en intégrant  $dS = d\mathcal{U}/T + P dV/T$  pour ce gaz parfait, sur un chemin réversible associé :

$$dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_0}{T} + nR \ln \frac{V_0}{V} = nR \frac{\gamma - 2}{\gamma - 1} \ln 2,$$

car  $T = 2T_0$  et  $V_0 = 2V$ . Ces deux égalités donnent également  $P = 4P_0$ .

Alors  $\Delta G^* = \frac{nRT_0}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + P_0(V_0 - V) - nRT_0 \frac{\gamma - 2}{\gamma - 1} \ln 2$ , et après factorisation,  $\Delta G^* = nRT_0 [(1 - 2 \ln 2)\gamma + 4 \ln 2 - 3] / (2(\gamma - 1))$ .

$\gamma > 1 \Rightarrow \Delta G^* < 0 \Rightarrow$  évolution spontanée : en accord avec le phénomène.

# Exercices

## Exercice 118. Identités thermodynamiques

1. Rappeler les identités thermodynamiques issues du second principe et relatives à l'énergie interne  $\mathcal{U}$  et à l'enthalpie  $\mathcal{H}$ .
2. Déterminer les expressions des identités thermodynamiques faisant intervenir l'énergie libre  $F$  et l'enthalpie libre  $G$ . On rappellera les hypothèses accompagnant ces relations.
3. En déduire une première définition de l'entropie à partir de l'énergie libre  $F$ , et une seconde à partir de l'enthalpie libre  $G$ .

## Exercice 119. Relations de Gibbs-Helmholtz

1. Montrer que l'énergie libre  $F$  est reliée à l'énergie interne  $\mathcal{U}$  par la 1<sup>ère</sup> relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left( \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{\mathcal{U}}{T^2}.$$

2. Démontrer, de la même façon, la seconde relation de Gibbs-Helmholtz relative à l'enthalpie libre  $G$  :

$$\left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\mathcal{H}}{T^2}.$$

## Exercice 120. Étude d'une pile à combustible

On considère une pile à combustible fonctionnant de manière *réversible*. La réaction chimique mise en jeu dans cette pile s'effectue à *température et pression constantes*.

1. En utilisant les résultats de l'exercice précédent, donner la relation liant  $\Delta\mathcal{H}$  à  $\Delta G$ , au cours du fonctionnement de la pile.
2. Sachant que le travail électrique  $W_e$  fourni par la pile au circuit extérieur s'écrit :  $W_e = n\mathcal{F}E$  (où  $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  est le Faraday et  $n$  le nombre d'électrons intervenant dans la réaction chimique), démontrer que les variations de la *f.e.m.*  $E$  avec la température sont données par la loi suivante : 
$$\frac{dE}{dT} = \frac{1}{T} \left( E + \frac{\Delta H}{n\mathcal{F}} \right).$$

1. La formulation différentielle du second principe fait apparaître deux identités thermodynamiques:  $d\mathcal{U} = T dS - P dV$  et  $d\mathcal{H} = T dS + V dP$ .

2. L'énergie libre  $F$  est définie par  $F = \mathcal{U} - TS$ , donc sa différentielle s'écrit  $dF = d\mathcal{U} - T dS - S dT$ , et en utilisant l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne  $\mathcal{U}$ , on trouve:

$$dF = -S dT - P dV.$$

De même, avec  $G = \mathcal{H} - TS$ , on a  $dG = d\mathcal{H} - T dS - S dT$ , et finalement:

$$dG = -S dT + V dP.$$

Ces deux relations, tout comme celles du 1., sont applicables à des systèmes *uniquement* soumis aux forces de pression, dont le travail au cours d'une évolution élémentaire réversible est:  $\delta W_{\text{rév}} = -P dV$ .

3. L'énergie libre  $F$  est une fonction d'état, et  $dF = -S dT - P dV$ , donc on peut écrire  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ , et de même avec  $G$ :  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ .

1. L'identité thermodynamique relative à l'énergie libre s'écrit:

$$dF = -S dT - P dV \quad \text{et donc} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

La définition de  $F$  donne:  $F = \mathcal{U} - TS = \mathcal{U} + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ , et en divisant par  $1/T^2$  et en regroupant les termes en  $F$ , on trouve la 1<sup>ère</sup> relation:

$$\frac{F}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\mathcal{U}}{T^2} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{\mathcal{U}}{T^2}.$$

2. De même, avec  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ , on peut écrire  $G = \mathcal{H} + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ , et en développant le calcul de la même façon que pour  $F$ , on trouve:

$$\frac{G}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{\mathcal{H}}{T^2} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\mathcal{H}}{T^2}.$$

1. Appliquons la seconde relation de Gibbs-Helmholtz (cf. 119, 2.) à deux états d'équilibre (1) et (2) et à température constante; on obtient:

$$\left(\frac{\partial(G_2/T)}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial(G_1/T)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\mathcal{H}_2}{T^2} + \frac{\mathcal{H}_1}{T^2} = -\frac{\Delta\mathcal{H}}{T^2}.$$

2. Le fonctionnement de la pile étant *isotherme et isobare*:  $\Delta G \leq W'$ , où  $W'$  est le travail autre que celui des forces de pression, et l'hypothèse de *réversibilité* impose:  $\Delta G = W'$ . Le travail  $W'$  reçu par la pile est l'opposé du travail fourni au milieu extérieur:  $W' = -W_e = -n\mathcal{F}E$ .

La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  s'exprime alors en fonction de la *f.e.m.*  $E$  de la pile:  $\Delta G = -n\mathcal{F}E$ , et en introduisant ce résultat dans la relation du 1., on trouve l'équation permettant d'étudier les variations de  $E$  avec la température:

$$\left(\frac{\partial(-n\mathcal{F}E/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta\mathcal{H}}{T^2} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(E + \frac{\Delta\mathcal{H}}{n\mathcal{F}}\right).$$

# Exercices

## Exercice 121. Fonctions d'états généralisées

Dans le cas général, les transferts énergétiques sous forme de travaux se forment de la façon suivante:  $\delta W = \sum_i x_i dY_i$ , où  $x_i$  est un paramètre *intensif* associé au paramètre *extensif*  $Y_i$ . On dit que  $(x_i, Y_i)$  forment un couple de variables *conjuguées*.

1. Donner un exemple de couple de variables conjuguées.
2. Exprimer le premier principe sous forme différentielle pour l'énergie interne  $\mathcal{U}(S, V, Y_i)$ . En déduire la forme de l'enthalpie *généralisée*  $\mathcal{H}'$ , fonction de  $(S, P, x_i)$  et de sa différentielle.
3. Déduire de la question précédente les identités thermodynamiques *généralisées* utilisant l'énergie libre  $F$  et l'enthalpie libre *généralisée* définie à partir de  $\mathcal{H}'$ .

## Exercice 122. Énergie libre d'un gaz

Soit un fluide uniquement soumis aux forces de pression. On note  $(P, V, T)$  ses paramètres d'état et  $F$  son énergie libre.

1. Montrer que la pression  $P$  de ce fluide s'obtient à partir de l'énergie libre par la relation suivante :

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

2. En déduire l'énergie libre d'un gaz de Van Der Waals à la température  $T_0$ . On notera  $F_0$  la valeur prise par l'énergie libre lorsque les paramètres d'état du fluide sont  $(P_0, V_0, T_0)$ .

## Exercice 123. Système à entropie constante

Cet exercice étudie l'évolution d'un système uniquement soumis aux forces de pression, et tel que son entropie  $S$  reste constante au cours du temps.

1. Dans cette question, on suppose de plus que ce système est maintenu à volume constant. Après avoir établi les bilans énergétique et entropique de ce système, déterminer le potentiel thermodynamique décrivant son évolution.
2. Même question qu'au 1., si maintenant, le système n'évolue plus à volume constant mais à pression constante.

1. Le travail élémentaire réversible des forces de pression s'écrit :  $\delta W = -P dV$ , donc  $x = -P$  et  $Y = V$  sont des variables conjuguées.

2. Le premier principe donne la différentielle de l'énergie interne :

$$d\mathcal{U}(S, V, Y_i) = \delta Q + \delta W = T dS - P dV + \sum_i x_i dY_i,$$

évaluée sur un chemin réversible. Pour passer à l'enthalpie généralisée fonction de  $(S, P, x_i)$ , on doit écrire  $\mathcal{H}' = \mathcal{U} + PV - \sum_i x_i Y_i$ , alors :

$$d\mathcal{H}'(S, P, x_i) = T dS + V dP - \sum_i Y_i dx_i.$$

3. L'énergie libre  $F$  est construite à partir de l'énergie interne  $\mathcal{U}$  :

$$F(T, V, Y_i) = \mathcal{U} - TS \Rightarrow dF = -S dT - P dV + \sum_i x_i dY_i.$$

On construit de même l'enthalpie libre généralisée  $G'$  à partir de l'enthalpie généralisée  $\mathcal{H}'$  :

$$G'(T, P, x_i) = \mathcal{H}' - TS \Rightarrow dG' = -S dT + V dP - \sum_i Y_i dx_i.$$

1. L'identité thermodynamique faisant intervenir  $F$ , pour un système uniquement soumis aux forces de pression s'écrit :  $dF = -S dT - P dV$ .  $F$  étant une fonction d'état, on a :

$$-P = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad \text{soit} \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad \text{où } P \text{ est la pression du fluide.}$$

2. L'équation d'état de  $n$  moles d'un gaz de Van Der Waals s'écrit :

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

donc en intégrant cette égalité par rapport au volume du gaz à température constante, on aboutit à :

$$\int_{V_0}^V \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = F(T_0, V) - F_0 = n^2 a \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right) - nRT_0 \ln \left( \frac{V - nb}{V_0 - nb} \right).$$

1. Si le volume est constant :  $dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0$ , car seules les forces de pression travaillent. Le bilan énergétique élémentaire devient  $d\mathcal{U} = \delta Q$ , et le bilan entropique pour ce système à entropie constante s'écrit  $dS = 0 = \delta Q/T + \delta S_i$ , où  $\delta S_i \geq 0$  est le terme de création d'entropie.

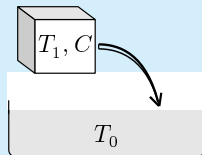
En simplifiant par  $\delta Q$  dans les deux bilans, on trouve  $d\mathcal{U} = -T\delta S_i$ , donc la condition d'évolution est  $d\mathcal{U} \leq 0$ , et pour une transformation finie :  $\Delta\mathcal{U} \leq 0$ , l'égalité correspondant au cas réversible. On peut conclure que  $\mathcal{U}$  est le potentiel thermodynamique décrivant l'évolution de ce système.

2. Si maintenant la pression est constante :  $\delta W = -P dV = -d(PV)$ , et avec la même méthode qu'au 1. :  $d\mathcal{U} + d(PV) = -T\delta S_i$ , soit encore  $d\mathcal{H} = -T\delta S_i$ , en introduisant  $\mathcal{H} = \mathcal{U} + PV$ . La condition d'évolution de ce système est  $d\mathcal{H} \leq 0$ , car  $\delta S_i \geq 0$ , donc  $\mathcal{H}$  est le potentiel thermodynamique décrivant l'évolution d'un système à entropie et pression constantes.

# Exercices

## Exercice 124. Évolution monotherme d'un solide

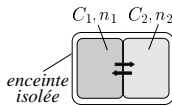
Soit un solide de capacité calorifique  $C$  constante, plongé dans un bain thermostaté de température  $T_0$ . On suppose qu'avant d'être plongé dans ce bain, le solide est chauffé à la température  $T_1 > T_0$ .



1. Quels sont les choix possibles de potentiel thermodynamique associé à cette expérience?
2. Calculer la variation de ces potentiels au cours du refroidissement du solide. Justifier le signe.

## Exercice 125. Échange de particules entre deux fluides

Soit une enceinte *isolée*, formée de deux compartiments  $C_1$  et  $C_2$ , séparés par une paroi perméable aux particules contenues dans ces deux compartiments (*figure ci-contre*). On note  $n_1$  et  $n_2$  le nombre de moles contenues dans  $C_1$  et  $C_2$  respectivement.



Les deux fluides ne donnent pas lieu à une réaction chimique, et on suppose que l'échange de particules s'effectue à  $(P, T)$  constants.

Déterminer la variation élémentaire de l'enthalpie libre du système total :  $G(T, P, n_1, n_2)$ , et exprimer les conditions d'évolution et d'équilibre du système en fonction de la grandeur  $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_{j \neq i}}$ , appelée potentiel chimique de l'espèce  $(i)$ .

## Exercice 126. Paramètres d'état d'une goutte

Une goutte de surface  $(\Sigma)$ , dont la surface s'accroît de  $d\Sigma$ , reçoit le travail élémentaire  $\delta W = \gamma d\Sigma$  (on néglige le travail des forces de pression), où  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide.

On suppose de plus que la quantité de chaleur échangée par la goutte au cours d'une évolution élémentaire réversible se met sous la forme suivante :  $\delta Q = C_\Sigma dT + k d\Sigma$ .

L'étude du liquide montre que les variations de la tension superficielle  $\gamma$  avec la température sont linéaires :  $\gamma = \alpha - \beta T$ .

1. Quels noms peut-on donner à  $C_\Sigma$  et à  $k$ ?
2. Écrire le bilan énergétique, entropique et la différentielle  $dF$  de  $F = \mathcal{U} - TS$ . En déduire que  $k = \beta T$  et que  $C_\Sigma$  ne dépend que de  $T$ .

1. Le solide étant mis brutalement en contact avec le thermostat, son évolution est *monotherme* et non *isotherme*. Donc deux choix de potentiel thermodynamique sont possibles:  $F^*$  si le volume est constant, et  $G^*$  si la pression extérieure est constante. Or pour un solide, on sait que  $d\mathcal{U} = d\mathcal{H} = C dT$ , donc  $\mathcal{U} \simeq \mathcal{H}$  et  $\Delta F^* \simeq \Delta G^*$  car on néglige l'influence des variations de volume et de pression. Donc l'étude de l'évolution du solide se fera indifféremment avec le potentiel  $F^* = \mathcal{U} - T_0 S$  ou encore  $G^* = \mathcal{U} + P_0 V - T_0 S$ .
2. La température du thermostat étant constante:  $\Delta F^* = \Delta \mathcal{U} - T_0 \Delta S$ . Or  $d\mathcal{U} = d\mathcal{H} = C dT \Rightarrow \Delta \mathcal{U} = \Delta \mathcal{H} = C(T_0 - T_1)$ , car la température finale du solide est  $T_0$ .  $\Delta S$  s'obtient en intégrant  $dS = C dT/T$ , alors  $\Delta S = C \ln(T_0/T_1)$  et  $\Delta F^* = C[(T_0 - T_1) - T_0 \ln(T_0/T_1)] < 0$ . On a  $\Delta F^* < 0$ , car le système évolue vers l'équilibre de façon à faire décroître  $F^*$ .

On a  $G(T, P, n_1, n_2) = G_1(T, P, n_1) + G_2(T, P, n_2)$ , car l'enthalpie libre totale  $G$  est extensive. Or pour le fluide dans le compartiment ( $i$ ):

$$dG_i(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P} dn_i,$$

soit  $dG_i(T, P, n_i) = -S dT + V dP + \mu_i dn_i$ . Alors à  $(T, P)$  constants:

$$dG_{i,T,P} = \mu_i dn_i \quad \text{et} \quad dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2.$$

L'enceinte étant *isolée*, le nombre total de particules  $n = n_1 + n_2$  est constant, et donc  $dn = 0 = dn_1 + dn_2 \Rightarrow dG_{T,P} = (\mu_1 - \mu_2)dn_1$ .

La condition d'équilibre est obtenue en écrivant que  $G$  est minimale à l'équilibre, i.e.  $dG_{T,P} = 0$ . L'équilibre est donc caractérisé par:  $\mu_1 = \mu_2$ .

Le critère d'évolution pour le potentiel thermodynamique  $G$  s'écrit  $dG_{T,P} < 0$ , i.e.  $(\mu_1 - \mu_2)dn_1 < 0$ . Cette inégalité est vérifiée si  $dn_1 > 0$  et  $\mu_1 < \mu_2$  ou si  $dn_1 < 0$  et  $\mu_1 > \mu_2$ . Donc les échanges de particules se font dans le sens des potentiels chimiques décroissants.

1. La formule  $\delta Q = C_\Sigma dT + k d\Sigma$  permet de définir  $C_\Sigma$  comme étant la *capacité calorifique* de la goutte à *surface constante*. On définit également  $k$  comme étant la *chaleur d'augmentation de surface isotherme*.
2. Le bilan énergétique est donné par le premier principe:

$$d\mathcal{U} = \delta W + \delta Q = C_\Sigma dT + (k + \gamma) d\Sigma.$$

Le bilan entropique est obtenu en évaluant la variation  $dS$  d'entropie sur un chemin *réversible*:  $dS = \delta Q/T = C_\Sigma dT/T + k d\Sigma/T$ .

L'énergie libre  $F$  est définie à partir de  $\mathcal{U}$  et  $S$  par  $F = \mathcal{U} - TS$ , donc:

$$dF = d\mathcal{U} - T dS - S dT = d\mathcal{U} - \delta Q - S dT = -S dT + \gamma d\Sigma.$$

$F$  et  $S$  sont des fonctions d'état, donc  $dF$  et  $dS$  sont des différentielles totales exactes, alors le théorème de Schwarz donne:

$$-\frac{k}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_\Sigma = -\beta \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial(C_\Sigma/T)}{\partial \Sigma}\right)_T = \left(\frac{\partial(k/T)}{\partial T}\right)_\Sigma = 0,$$

soit encore  $k = \beta T$ , et  $C_\Sigma$  est indépendant de la température  $T$ .

## 8. Le corps pur diphasé

### Notations

Dans tout ce chapitre, on fera le plus souvent référence à l'unité de masse du corps pur étudié, et on notera  $v$  le *volume massique*,  $h$  l'*enthalpie massique*,  $s$  l'*entropie massique* et  $u$  l'*énergie interne massique*.

### Définitions

- On appelle *phase* toute partie d'un système thermodynamique dont les paramètres intensifs varient continûment. Une phase est dite *homogène* si les paramètres intensifs décrivant le système ont même valeur en tout point de la phase.
- Lorsqu'un corps pur passe d'une phase à une autre, on dit qu'il subit une *transition de phase* ou un *changement d'état*.

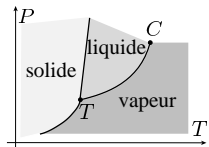
*Exemple* Transition liquide-vapeur, la liquéfaction, la sublimation . . .

- On appelle *fraction massique* ou *titre massique* d'un corps pur dans une phase ( $i$ ), la grandeur  $x_i = m_i/m$ , où  $m_i$  est la masse du corps pur dans la phase ( $i$ ) et  $m$  la masse totale du corps pur dans toutes les phases. On définit de même la *fraction molaire* ou *titre molaire*.

*Exemple* La fraction molaire d'un mélange équimolaire d'eau liquide et de vapeur d'eau est  $x = 0,5$ , dans chacune des 2 phases.

### Diagramme de phases ( $P, T$ )

- L'allure générale d'un diagramme ( $P, T$ ) d'un corps pur est donnée ci-contre. Les trois courbes issues du point  $T$  sont les *courbes d'équilibre* entre deux phases du corps pur. En effet, lorsque deux phases d'un corps pur sont en équilibre, la pression n'est plus indépendante de la température, donc :  $P = P(T)$ .
- Ces courbes  $P = P(T)$  délimitent les différentes phases du corps pur, et le point  $T$ , appelé *point triple*, est le point où coexistent les trois phases solide-liquide-vapeur.
- La courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine en un point  $C$  appelé *point critique*. Au delà de ce point, il est impossible de distinguer l'état liquide de l'état vapeur : on parle d'*état fluide*.
- Les courbes  $P = P(T)$  représentent donc un équilibre *monovariant* du corps pur *diphasé*, alors que le point triple est un état *invariant* du corps pur *triphasé*. Les différentes phases, quant à elles, correspondent à des domaines *divariants* du corps pur *monophasé*.





## Enthalpie et entropie de changement d'état

- On appelle *chaleur latente massique de changement d'état* à la température  $T$ , notée  $l_{1 \rightarrow 2}$ , la variation d'enthalpie massique du corps pur au cours de la transition de phase  $1 \rightarrow 2$  :

$$l_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

- Dans le cas d'une transition de phase *réversible*, on peut écrire :  $h_2 - h_1 = Q_{\text{rév}} = l_{1 \rightarrow 2}$ . Donc la chaleur échangée par l'unité de masse du corps pur pendant la transition de phase est égale à la chaleur latente.
- L'*entropie massique de changement d'état* à la température  $T$  est la variation de l'entropie massique du corps pur, au cours de la transition de phase  $1 \rightarrow 2$  :

$$s_2(T) - s_1(T) = \frac{h_2(T) - h_1(T)}{T} = \frac{l_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

- L'enthalpie massique  $h$  et l'entropie massique  $s$  subissent une *discontinuité* au cours des transitions de phase des corps purs.

## Équilibre d'un corps pur sous deux phases

Les transitions de phase des corps purs ont lieu à pression et température constantes ; cela justifie l'emploi de l'enthalpie libre massique  $g$  pour étudier l'équilibre de ces systèmes.

### Condition d'équilibre

L'équilibre d'un corps pur sous deux phases, à la température  $T$  et sous la pression  $P = P(T)$ , se traduit par l'égalité des enthalpies libres massiques dans les deux phases :

$$g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

On peut généraliser ce résultat : si  $\varphi$  phases d'un corps pur coexistent, il y a égalité des enthalpies libres massiques dans chacune des phases.

### Formule de Clapeyron

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{l_{1 \rightarrow 2}(T)}{T(v_2 - v_1)}$$

$v_i$  étant le volume massique du corps pur dans la phase ( $i$ ).

Cette relation donne la *pente de la courbe d'équilibre*  $P = P(T)$  dans un diagramme de phases ( $P, T$ ). Elle est obtenue en écrivant que pour deux points de la courbe d'équilibre infiniment proches, de coordonnées  $(P, T)$  et  $(P + dP, T + dT)$ , on a  $g_1(T, P) = g_2(T, P)$  et  $g_1(T + dT, P + dP) = g_2(T + dT, P + dP)$ .

# Exercices

## Exercice 127. *Vrai ou faux : résultats généraux*

1. Soient deux corps purs totalement miscibles à l'état liquide. Tout volume de ce mélange liquide constitue une *phase*.
2. La fraction molaire ou massique d'un corps pur monophasé varie entre 0 et 1.
3. Pour un corps pur, la fraction molaire (ou titre molaire) est égale à la fraction massique (ou titre massique).
4. Un système est dit  $n$ -variant ( $n = \text{mono, di, tri} \dots$ ) si  $n$  de ses paramètres intensifs peuvent varier de façon indépendante.

## Exercice 128. *Vrai ou faux : le corps pur*

1. Soit un système *fermé*, constitué d'un corps pur sous deux phases. Chacune des deux phases constitue un sous-système *ouvert* du système global fermé.
2. À très basse température, la phase liquide d'un corps pur est plus stable que la phase gazeuse.
3. La matière ne peut exister que dans l'un des trois états suivants : état solide, état liquide ou état gazeux.
4. Le point critique sur une courbe d'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur correspond mathématiquement au point d'inflexion de l'isotherme critique  $T = T_C$ , en coordonnées de Clapeyron ( $P, v$ ).

## Exercice 129. *Vrai ou faux : transition de phase*

1. La vaporisation est le passage d'une phase solide à une phase gazeuse.
2. En fixant la pression d'équilibre d'un corps pur diphasé, on fixe également la température de sa transition de phase.
3. L'entropie croît toujours au cours d'une transition de phase d'un corps pur.
4. Les coordonnées du point triple sont les mêmes pour tous les corps purs.

1. *Vrai.* La notion de phase n'est pas uniquement applicable au corps pur, elle s'applique également au cas d'un mélange de corps purs totalement miscibles.
2. *Faux.* Un corps pur *monophasé* n'est présent que sous une *seule* phase, donc  $x = m/m = 1$ . En revanche, pour un corps pur polyphasé (et en particulier diphasé), la fraction molaire (ou massique) varie effectivement entre 0 et 1.
3. *Vrai.* Par définition, la fraction molaire dans la phase ( $i$ ) s'écrit  $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$ , donc en multipliant au numérateur et au dénominateur par la masse molaire du corps pur, on obtient  $x_i = m_i/m$ , qui n'est rien d'autre que la fraction massique dans la phase ( $i$ ).
4. *Vrai.* Cette définition est issue de la notion de variance introduite dans le cours de thermodynamique chimique.

1. *Vrai.* Chacune des deux phases *échange de la matière* avec l'autre, le nombre total de moles du corps pur restant constant. Alors chacune de ces phases constitue un système ouvert.
2. *Faux.* L'allure générale d'un diagramme ( $P, T$ ) d'un corps pur (cf. rappels de cours) montre qu'à basse température, on est dans le domaine de stabilité de la phase vapeur.
3. *Faux.* Il existe d'autres états de la matière que l'on rencontre moins fréquemment : par exemple les cristaux liquides et l'état fluide.
4. *Vrai.* Sur un diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ), on représente les isothermes (dites isothermes d'Andrews) du corps pur diphasé. L'isotherme critique  $T = T_C$  présente un point d'inflexion traduisant un changement de concavité. Au delà de cette isotherme ( $T > T_C$ ), on ne distingue plus la phase liquide de la phase vapeur : on est dans le domaine de l'état fluide.

1. *Faux.* La sublimation est le passage d'une phase solide à une phase gazeuse, et la transition de phase liquide  $\rightarrow$  vapeur s'appelle vaporisation.
2. *Vrai.* Lorsque deux phases d'un corps pur sont en équilibre, il existe une *relation biunivoque* entre la pression et la température. Cette relation se traduit graphiquement par les courbes d'équilibre  $P = P(T)$ .
3. *Faux.* L'entropie peut croître ou décroître au cours d'une transition de phase. On sait que l'entropie croît lorsque le « désordre » du système croît, donc l'entropie croît au cours de la fusion, de la sublimation et de la vaporisation et elle décroît au cours de la solidification, de la condensation et de la liquéfaction.
4. *Faux.* Le point triple est déterminé par les équilibres diphasés du corps pur. Or ces équilibres diphasés diffèrent d'un corps pur à un autre, le point triple également.

# Exercices

## Exercice 130. *Vrai ou faux : chaleurs latentes*

1. Une chaleur latente de changement d'état est la variation d'enthalpie massique du système au cours de la transition de phase.
2. La chaleur latente de changement d'état d'un corps pur dépend de la pression du système.
3. Les chaleurs latentes de vaporisation, de fusion et de sublimation sont des grandeurs positives.
4. En général, les chaleurs latentes de vaporisation d'un corps pur sont plus grandes que les chaleurs latentes de sublimation.

## Exercice 131. *Le point triple*

1. La température du point triple dépend-elle de la pression d'équilibre des trois phases du corps pur?
2. Est-il nécessaire de connaître les trois équilibres liquide-gaz, liquide-solide et solide-gaz, pour déterminer entièrement le point triple?
3. Quelle est la température du point triple de l'eau en degrés Kelvin et en degrés Celsius? Justifier ces valeurs.

## Exercice 132. *Le point critique*

1. À quel équilibre du corps pur diphasé le point critique appartient-il?
2. Au cours d'une transition de phase d'un corps pur, le volume massique (ou la masse volumique) varie-t-il continûment?
3. Comment varie le volume massique dans un domaine situé au delà du point critique?
4. Que vaut la chaleur latente de changement d'état pour une transition de phase ayant lieu au delà du point critique.

1. *Vrai.* C'est la définition des chaleurs latentes de changement d'état.
2. *Faux.* Au cours d'une transition de phase, la pression est liée à la température par une relation  $P = P(T)$ . Donc les chaleurs latentes de changement d'état ne peuvent dépendre que de la température.
3. *Vrai.* On a vu dans la question 3. de l'exercice 129 que l'entropie croît au cours de la fusion, de la sublimation et de la vaporisation d'un corps pur. Or la chaleur latente de changement d'état  $l_{1 \rightarrow 2}$  s'obtient à partir de la variation d'entropie par la relation  $l_{1 \rightarrow 2} = T(s_2 - s_1)$ . On en déduit que  $l_{1 \rightarrow 2}$  est positive quand l'entropie croît.
4. *Faux.* La variation d'entropie au cours de la vaporisation est moins importante que la variation d'entropie au cours de la sublimation, donc *en général*, les chaleurs latentes de sublimation sont plus importantes que les chaleurs latentes de vaporisation ( $l = T \Delta s$ ).

1. La température du point triple ne dépend pas de la pression, car la point triple est un point où le système est *invariant* (sa variance est nulle), donc tous ses paramètres intensifs (en particulier la température et la pression) sont fixés et ne peuvent varier.
2. Le point triple est le point d'un diagramme  $(P, T)$  où se rejoignent les courbes  $P = P(T)$  pour les 3 équilibres liquide-gaz, liquide-solide, solide-gaz. Pour déterminer ses coordonnées, il suffit donc de connaître deux de ces 3 équilibres.
3. La température  $T_T$  du point triple de l'eau est la suivante:  $T_T = 273,16$  K (et en degrés Celsius  $T_T = 0^\circ$  C). On affecte conventionnellement la température  $T_T = 273,16$  K au point triple de l'eau, pour définir l'échelle légale de température (en Kelvin), et également pour que cette échelle Kelvin coïncide avec l'échelle Celsius.

1. Le point critique est un point particulier de l'équilibre liquide-vapeur. Au delà de ce point ( $T > T_C$  et  $P > P_C$ ), on ne distingue plus la phase liquide de la phase vapeur. La phase est alors qualifiée de *fluide*.
2. Au cours d'une transition de phase, certaines grandeurs physiques subissent des discontinuités. Pour les transitions de phase des corps purs, le volume massique, l'enthalpie et l'entropie subissent des discontinuités.
3. Au delà du point critique, il n'y a plus d'équilibre entre les deux phases liquide et vapeur, on n'observe plus qu'une seule phase *fluide*. Alors le volume massique, qui est une grandeur *intensive*, varie continûment dans cette phase fluide (*cf. définition d'une phase*).
4. La chaleur latente pour une transition de phase au delà du point critique est nulle car il n'y a plus de transition de phase. On a vu précédemment qu'au delà du point critique on n'observe plus qu'une phase fluide.

# Exercices

## Exercice 133. Équilibre liquide-vapeur de l'eau

On considère une enceinte dans laquelle on introduit une masse  $m$  d'eau liquide. Une partie de l'eau se vaporise et l'équilibre entre les deux phases de l'eau s'établit. On note  $x_l$  (resp.  $x_v$ ) la fraction massique d'eau dans la phase liquide (resp. vapeur).

1. Quels paramètres intensifs permettent l'étude du système constitué de l'eau sous ses deux phases ?
2. Écrire l'enthalpie libre massique  $g$  du système étudié en fonction des enthalpies massiques  $g_l$  et  $g_v$ , respectivement de l'eau dans la phase liquide et dans la phase vapeur.
3. Exprimer la condition de l'équilibre liquide-vapeur.

## Exercice 134. Formule de Clapeyron

Dans cet exercice, on démontre la formule de Clapeyron relative à l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, étudié dans l'exercice précédent (cette démonstration est facilement généralisable).

1. Démontrer que  $dg_v = dg_l$ , où  $g_v$  (resp.  $g_l$ ) est l'enthalpie libre massique de la vapeur d'eau (resp. de l'eau liquide).
2. À l'aide de l'identité thermodynamique relative à l'enthalpie libre massique  $g$ , établir que :  $\frac{dP}{dT} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l}$ , en notant  $s_i$  et  $v_i$  l'entropie et le volume massique de l'eau dans la phase ( $i$ ).
3. Introduire la chaleur latente massique de vaporisation dans la relation obtenue en 2. En déduire finalement la formule de Clapeyron.

## Exercice 135. Diagramme $(P, T)$ de l'eau

On utilisera dans cet exercice la formule de Clapeyron démontrée dans l'exercice précédent, pour l'équilibre liquide-vapeur de l'eau.

1. Exprimer la formule de Clapeyron relative à l'équilibre liquide-solide de l'eau.
2. Comparer le volume massique de l'eau liquide et de l'eau solide. Que peut-on en déduire sur la pente de l'équilibre liquide-solide en coordonnées  $(P, T)$  ?
3. Tracer l'allure du diagramme  $(P, T)$  de l'eau. Quelle particularité présente ce diagramme ? À quelle constatation expérimentale cette particularité est-elle liée ?

1. Pour étudier un corps pur *diphasé*, en plus de la pression et de la température, il faut connaître un paramètre intensif supplémentaire donnant la répartition du corps pur dans chacune des phases. On choisit la fraction molaire ou massique  $x$  dans l'une des deux phases.

2. L'enthalpie libre de l'eau s'écrit :

$$G = m_l g_l + m_v g_v \Rightarrow \frac{G}{m} = g(T, P, x_l, x_v) = x_l g_l(T, P) + x_v g_v(T, P).$$

On a  $x_l + x_v = 1$ , donc l'enthalpie libre massique n'est fonction que d'une seule fraction massique (par exemple  $x_l$ ) :  $g(T, P, x_l) = x_l(g_l - g_v) + g_v$ .

3. La condition d'équilibre est obtenue en écrivant que l'enthalpie libre massique  $g$  de l'eau est *minimale* à l'équilibre. Or les deux phases liquide et vapeur sont en équilibre, donc la pression et la température sont *fixées*, et  $x_l$  est la seule variable. La condition d'équilibre s'écrit :

$$(\partial g / \partial x_l)_{T,P} = 0 \Rightarrow g_l(T, P) - g_v(T, P) = 0 \Leftrightarrow g_l(T, P) = g_v(T, P).$$

1. La condition d'équilibre de l'eau liquide ( $l$ ), avec la vapeur d'eau ( $v$ ), à la température  $T$  et sous la pression  $P$  s'écrit :  $g_l(T, P) = g_v(T, P)$  (cf. *exercice précédent*). Si l'on considère un autre état d'équilibre entre ces deux phases, à la température  $T+dT$  et sous la pression  $P+dP$ , on a encore :  $g_l(T+dT, P+dP) = g_v(T+dT, P+dP)$ . En notant que  $g_i(T+dT, P+dP) = g_i(T, P) + dg_i$ , on aboutit à  $dg_l = dg_v$ .

2. L'identité thermodynamique relative à l'enthalpie libre s'écrit (en grandeurs massiques) :  $dg = -s dT + v dP$ . À l'aide du 1., on aboutit à :

$$-s_l dT + v_l dP = -s_v dT + v_v dP \Leftrightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{l \rightarrow v} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l}.$$

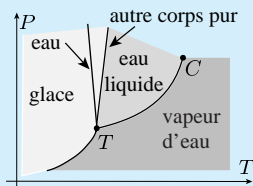
3. La chaleur latente massique de vaporisation s'obtient à partir de  $\Delta s$  :

$$l_v(T) = T(s_v - s_l) \Rightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{l \rightarrow v} = \frac{l_v(T)}{T(v_v - v_l)}.$$

1. Pour l'équilibre liquide-solide de l'eau :  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{s \rightarrow l} = \frac{l_f(T)}{T(v_l - v_s)}$ , où  $l_f$  est la chaleur latente massique de fusion de l'eau liquide.

2. L'eau liquide est plus dense que l'eau solide, soit  $\rho_l > \rho_s$ , où  $\rho$  est la masse volumique. On en déduit que  $v_l < v_s$ , car  $\rho = 1/v$ . Sachant que  $l_f$  est une grandeur positive, on en déduit que la pente de la courbe d'équilibre liquide-solide  $dP/dT_{s \rightarrow l}$  est négative, alors que pour la majorité des corps purs, elle est positive.

3. Expérimentalement, on observe que les glaçons (eau solide) flottent à la surface de l'eau liquide.



# Exercices

## Exercice 136. Chaleurs latentes au point triple

On note  $l_f$ ,  $l_v$  et  $l_s$  les chaleurs latentes massiques de fusion, de vaporisation et de sublimation d'un corps pur.

1. De quels paramètres intensifs dépendent ces trois grandeurs ?
2. Quelle relation simple lie ces trois chaleurs latentes massiques, au point triple ?
3. En négligeant le volume massique de la phase solide  $v_s$  et de la phase liquide  $v_l$ , devant le volume massique de la phase gazeuse  $v_g$ , démontrer qu'au point triple, la pente de la courbe de sublimation  $P = P_{s \rightarrow g}(T)$  est plus élevée que le pente de la courbe de vaporisation  $P = P_{l \rightarrow g}(T)$ , soit :
$$\frac{dP_{s \rightarrow g}}{dT} > \frac{dP_{l \rightarrow g}}{dT}.$$

## Exercice 137. Loi de Dupré

On considère de l'azote liquide en équilibre avec sa vapeur. On suppose que la vapeur d'azote se comporte comme un gaz parfait.

1. Rappeler la formule de Clapeyron donnant la pente de la courbe d'équilibre liquide-vapeur de l'azote.
2. En négligeant le volume massique de l'azote liquide devant celui de la vapeur d'azote, et en supposant que dans l'intervalle de température où l'on étudie l'azote, la chaleur latente massique de vaporisation s'écrit  $l_v = A - BT$ , démontrer que la courbe d'équilibre est approchée par la loi de Dupré :  $\ln P = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \ln T$ , où  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des constantes.

## Exercice 138. Échauffement de l'eau

On place  $m = 1 \text{ kg}$  de glace de température  $T_i = 200 \text{ K}$ , dans une enceinte de température variable. Sous pression constante, on augmente progressivement la température jusqu'à atteindre  $T_f = 400 \text{ K}$ .

1. Décrire brièvement ce qui est observé par l'expérimentateur.
2. Calculer la chaleur  $Q$  fournie à cette masse d'eau.
3. Calculer également la variation d'entropie de l'eau.

On donne la chaleur massique de la glace, de l'eau liquide et de la vapeur d'eau : respectivement  $c_g = 2,1 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $c_l = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $c_{\text{vap}}(T) = 1,7 + 5,7 \cdot 10^{-4}T \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et la chaleur latente massique de fusion :  $l_f = 336 \text{ kJ.kg}^{-1}$  et de vaporisation  $l_v = 2247 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .



1. Les chaleurs latentes ne dépendent que de la température ou, ce qui est équivalent, que de la pression. En effet, pression et température sont liées lors d'une transition de phase.
2. Au point triple, les trois phases solide, liquide, gazeuse coexistent. On considère la transformation *cyclique* suivante :

état solide  $\rightarrow$  état liquide  $\rightarrow$  état gazeux  $\rightarrow$  état solide.

La variation d'enthalpie est nulle car la transformation est *cyclique*, alors :

$$\Delta h = (h_l - h_s) + (h_v - h_l) + (h_s - h_v) = 0 \Rightarrow l_f(T_T) + l_v(T_T) - l_s(T_T) = 0.$$

3. En négligeant le volume massique de la phase gazeuse dans la formule de Clapeyron, on obtient :  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{s \rightarrow g} = \frac{l_s(T)}{Tv_g}$  et  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{l \rightarrow g} = \frac{l_v(T)}{Tv_g}$ .

Or près du point triple  $l_s > l_v$ , car  $l_f > 0$ , donc :  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{s \rightarrow g} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{l \rightarrow g}$ .

1. La pente de la courbe d'équilibre liquide-vapeur de l'azote est donnée par la formule de Clapeyron :  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{l \rightarrow g} = \frac{l_v(T)}{T(v_g - v_l)}$ .
2. Avec les hypothèses de l'énoncé :  $l_v(T) = A - BT$  et  $v_g \gg v_l$ , on a :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{l \rightarrow g} = \frac{A - BT}{Tv_g} = \frac{(A - BT)PM}{RT^2}, \text{ car } Pv_g = \frac{1}{M}RT$$

où  $M$  est la masse molaire de l'azote. En séparant les variables  $P$  et  $T$  :

$$\frac{dP}{P} = \left(\frac{AM}{RT^2} - \frac{BM}{RT}\right) dT \Rightarrow \int \frac{dP}{P} = \ln P = \alpha - \frac{AM}{RT} - \frac{BM}{R} \ln T.$$

Dans l'intervalle de température où  $l_v$  est approchée par la fonction  $A - BT$ , la courbe de l'équilibre liquide-vapeur suit donc la loi de Dupré, avec  $\beta = AM/R$  et  $\gamma = BM/R$ .

1. On observe une fusion de la glace lorsque la température atteint 273 K, et ensuite lorsque toute la glace a fondu, il faut atteindre 373 K pour voir le début de la vaporisation de l'eau liquide.
2. La pression étant constante, le premier principe donne  $Q = \Delta\mathcal{H}$ , avec :

$$\Delta\mathcal{H} = mc_g(273 - 200) + ml_f + mc_l(373 - 273) + ml_v + m \int_{373\text{K}}^{400\text{K}} c_{\text{vap}}(T) dT,$$

soit numériquement  $\Delta\mathcal{H} = 3206,15 \text{ kJ}$ .

3. On sait que  $dS = \delta Q/T$  et que  $\delta Q = d\mathcal{H}$ , alors :

$$\Delta S = mc_g \ln \frac{273}{200} + m \frac{l_f}{273} + mc_l \ln \frac{373}{273} + m \frac{l_v}{373} + m \int_{373\text{K}}^{400\text{K}} \frac{c_{\text{vap}}(T)}{T} dT,$$

soit numériquement  $\Delta S = 9,34 \text{ kJ.K}^{-1}$ .

# Exercices

## Exercice 139. Vaporisation sous vide (1)

Un gramme d'eau liquide est placé dans une enceinte de volume variable, sous une pression de 1 bar. Cette enceinte est thermostatée à la température  $T_0 = 373 \text{ K}$ .

En faisant varier le volume de l'enceinte, on vaporise *totale*ment l'eau liquide. Le volume de l'enceinte vaut alors  $V = 1,7 \text{ L}$ .

1. Calculer la chaleur fournie par le thermostat lors de la vaporisation de l'eau liquide.
2. Calculer également la variation d'énergie interne de l'eau liquide au cours de la transition de phase.

On donne la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à  $T_0 = 373 \text{ K}$  :  $l_v(T_0) = 2247 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .

## Exercice 140. Vaporisation sous vide (2)

On reprend les conditions expérimentales décrites dans l'exercice précédent. Maintenant le volume de l'enceinte est fixé à  $V_0 = 1 \text{ L}$ .

On suppose que le comportement de la vapeur d'eau est celui d'un gaz parfait. Déterminer l'état final du système, lorsque l'équilibre thermodynamique est établi.

Quelle est la variation d'entropie  $\Delta S$  et d'enthalpie  $\Delta \mathcal{H}$  au cours de la vaporisation ?

## Exercice 141. Vaporisation sous vide (3)

Un récipient aux parois adiabatiques contient initialement 1 kg d'eau liquide à la température  $T_0 = 373 \text{ K}$ . La vapeur d'eau due à l'ébullition de l'eau liquide est progressivement éliminée de l'enceinte par une pompe.

1. Comment évolue la température de l'eau liquide ?
2. En admettant que la chaleur massique de vaporisation se mette sous la forme  $l_v = A - BT$ , calculer la masse  $m$  d'eau liquide restant dans l'enceinte à la température  $T_1 = 273 \text{ K}$ .

On donne la chaleur massique de l'eau liquide (supposée indépendante de la température) :  $c_l = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $A = 3310 \text{ kJ.kg}^{-1}$  et  $B = 2,9 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

1. La vaporisation est totale et a lieu à pression constante, donc le premier principe s'écrit :

$$\Delta\mathcal{H} = ml_v = Q,$$

où  $Q$  est la chaleur fournie par le thermostat à la masse  $m = 1$  g d'eau lors de sa vaporisation. Donc numériquement  $Q = 2,247$  kJ.

2. Par définition de l'enthalpie :  $\mathcal{H} = \mathcal{U} + PV$ , alors la variation d'énergie interne s'obtient à partir de la variation d'enthalpie :

$$\Delta\mathcal{U} = \Delta\mathcal{H} - \Delta(PV) = \Delta\mathcal{H} - P\Delta V,$$

car au cours d'une transition de phase d'un corps pur la pression est constante. De plus, il est possible de négliger le volume de l'eau liquide introduite initialement par rapport au volume de la vapeur d'eau en fin de vaporisation. Cette approximation permet d'écrire  $\Delta V = V$  et donc :

$$\Delta\mathcal{U} = \Delta\mathcal{H} - PV = Q - PV.$$

Numériquement on obtient :  $\Delta\mathcal{U} = 2,247 - 0,17 = 2,077$  kJ.

Supposons que toute l'eau soit vaporisée sous la pression  $P_0$  et à la température  $T_0$ . Alors en fin de vaporisation, on aurait  $n = 1/M = 1/18$  moles de vapeur d'eau, assimilable à un gaz parfait à la température  $T_0$  et sous la pression  $P_0$ . Le volume occupé par ces  $n$  moles est  $V' = nRT_0/P_0 = 1,72$  L  $> V = 1$  L. On conclut donc qu'à l'équilibre on a un mélange eau liquide-vapeur d'eau.

La masse  $m_v$  d'eau en phase vapeur est donnée par l'équation d'état des gaz parfaits appliquée à la vapeur d'eau :  $P_0 V = m_v RT_0/M \Leftrightarrow m_v = P_0 V M / RT_0 = 0,58$  g. Il reste alors la masse  $m_l = 1 - 0,58 = 0,42$  g d'eau dans la phase liquide.

Pour la vaporisation de la masse  $m_v$  d'eau liquide, la variation d'enthalpie est  $\Delta\mathcal{H} = m_v l_v(T_0) = 1,3$  kJ, et la variation d'entropie vaut  $\Delta S = m_v l_v(T_0)/T_0 = 3,5$  J.K<sup>-1</sup>.

1. Les parois de l'enceinte étant adiabatiques, il n'y a pas de transfert thermique avec le milieu extérieur, donc la température de l'eau diminue car la vaporisation est un processus endothermique.
2. Le système évolue à pression constante car l'eau se vaporise. Donc le bilan énergétique pour le passage d'une masse  $dm_v$  en phase vapeur, s'accompagnant d'une variation  $dT$  de la température de l'eau liquide, s'écrit :  $d\mathcal{H} = 0 = (m + dm_l)c_l dT + dm_{\text{vap}} l_v(T)$ , avec  $dm_l = -dm_v$ .

$$\text{Donc : } dm \ll m \Rightarrow c_l \frac{dT}{l_v(T)} = \frac{dm_{\text{liq}}}{m} \Rightarrow c_l \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{A - BT} = \int_{m_0=1 \text{ kg}}^m \frac{dm_{\text{liq}}}{m}.$$

L'intégration conduit à l'égalité suivante :

$$\ln \frac{m}{m_0} = -\frac{c_l}{B} \ln \left( \frac{A - BT_1}{A - BT_0} \right) \Leftrightarrow m = m_0 \left( \frac{A - BT_1}{A - BT_0} \right)^{c_l/B} = 0,838 \text{ kg}.$$

# Exercices

## Exercice 142. Étude de l'équilibre liquide-vapeur

Le but de cet exercice est de tracer le diagramme de Clapeyron ( $P, v$ ) pour l'équilibre liquide-vapeur.

Rappeler la définition de la *courbe de rosée* et de la *courbe d'ébullition*. Qu'appelle-t-on la ligne triple sur un tel diagramme ? Représenter ces trois éléments sur un diagramme ( $P, v$ ).

Déterminer sur le diagramme précédent les différents domaines de stabilité, et préciser à quoi ils correspondent.

Enfin, placer le point critique  $C$  et tracer plusieurs courbes isothermes ( $T < T_C$ ,  $T = T_C$  et  $T > T_C$ ).

## Exercice 143. Surfusion du phosphore

On considère un kilogramme de phosphore liquide. Ce liquide est très lentement refroidi à pression constante. On obtient par ce processus du phosphore liquide *surfondu* à une température  $T$  inférieure à la température  $T_f = 317$  K de fusion du phosphore.

Calculer la chaleur latente massique de fusion  $l_f(T)$  du phosphore surfondu à la température  $T = 300$  K.

On donne les grandeurs suivantes :

- chaleur massique du phosphore liquide :  $c_l = 0,840 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;
- chaleur massique du phosphore solide :  $c_s = 0,785 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;
- chaleur latente massique de fusion à  $T_f$  :  $l_f(T_f) = 20,9 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .

## Exercice 144. Formules d'Ehrenfest

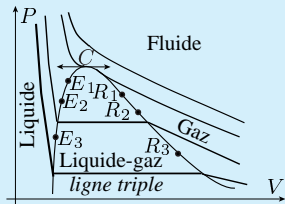
Une transition de phase de deuxième espèce est une transition pour laquelle l'enthalpie libre massique  $g$  et ses dérivées premières sont continues, et les dérivées secondes de  $g$  sont discontinues.

Démontrer que  $dv_i = dv_j$  et  $ds_i = ds_j$ , où  $v_i$  (resp.  $s_i$ ) est le volume (resp. l'entropie) massique dans la phase ( $i$ ) d'un matériau pour lequel les transitions de phase sont de deuxième espèce.

En déduire les formules d'Ehrenfest :

$$\frac{dP}{dT} = - \frac{\left(\frac{\partial s_j}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial s_i}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial s_j}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial s_i}{\partial P}\right)_T} = - \frac{\left(\frac{\partial v_j}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial v_j}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial v_i}{\partial P}\right)_T}.$$

Le lieu des points  $R$  est appelé *courbe de rosée*. Ces points correspondent à l'apparition de la première goutte de liquide lors de la compression isotherme d'un gaz. L'ensemble des points  $E$ , appelé *courbe d'ébullition*, correspond aux points où disparaît la dernière bulle de vapeur. Le palier de l'équilibre liquide-vapeur pour l'isotherme du point triple est appelé *ligne triple*.



On considère le passage du phosphore liquide surfondu à la température  $T$ , à l'état solide à la température  $T_f$  :  $\text{liq}(T) \rightarrow \text{sol}(T_f)$ .

Pour rejoindre ces deux états, on peut envisager deux chemins :

- $\text{liq}(T) \rightarrow \text{liq}(T_f) \rightarrow \text{sol}(T_f)$ , à pression constante, le bilan énergétique s'écrit  $\Delta\mathcal{H} = mc_l(T_f - T) + ml_f(T_f)$ .
- $\text{liq}(T) \rightarrow \text{sol}(T) \rightarrow \text{sol}(T_f)$ , à pression constante, le bilan énergétique s'écrit  $\Delta\mathcal{H} = ml_f(T) + mc_s(T - T_f)$ .

L'enthalpie étant une fonction d'état,  $\Delta\mathcal{H}$  ne dépend que de l'état initial et final qui sont identiques pour les deux chemins ci-dessus. On en déduit :

$$l_f(T) = l_f(T_f) + (c_l - c_s)(T_f - T) \Rightarrow l_f(300 \text{ K}) = 21,835 \text{ kJ.kg}^{-1}.$$

Le volume et l'entropie massiques sont des dérivées premières de  $g$  :

$$dg = -s dT + v dP \Rightarrow s = -(\partial g / \partial T)_P \text{ et } v = (\partial g / \partial P)_T.$$

Alors, pour une transition de phase de deuxième espèce,  $v$  et  $s$  sont continues. Pour deux points de la courbe d'équilibre infiniment proches :

$$v_i(T, P) = v_j(T, P) \text{ et } v_i(T + dT, P + dP) = v_j(T + dT, P + dP),$$

$$s_i(T, P) = s_j(T, P) \text{ et } s_i(T + dT, P + dP) = s_j(T + dT, P + dP).$$

En développant à l'ordre un, on trouve :  $dv_i = dv_j$  et  $ds_i = ds_j$ .

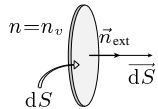
Or le volume massique est fonction de  $T$  et  $P$ , donc :

$$\begin{aligned} dv_i &= dv_j \Leftrightarrow \left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_i}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial v_j}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_j}{\partial P}\right)_T dP. \\ \Rightarrow \frac{dP}{dT} &= - \left\{ \left(\frac{\partial v_j}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_P \right\} / \left\{ \left(\frac{\partial v_j}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial v_i}{\partial P}\right)_T \right\}. \end{aligned}$$

De même, on trouve le résultat pour l'entropie massique  $s$ .

## 9. Diffusion de particules

Dans ce chapitre, on note :  $n$  la densité particulaire (notée jusqu'ici  $n_v$ ),  $d\vec{S} = dS \vec{n}_{\text{ext}}$  le vecteur surface élémentaire orienté suivant la normale extérieure  $\vec{n}_{\text{ext}}$  à l'élément de surface  $dS$ , et  $d\Phi$  le flux élémentaire à travers  $dS$  orienté selon  $\vec{n}_{\text{ext}}$ .



### Le vecteur densité de courant de particules $\vec{j}_n$

- Il est défini de la façon suivante : le nombre de particules de vitesse moyenne  $\vec{v}$ , traversant un élément de surface  $dS$  pendant l'intervalle de temps  $\delta t$ , est :

$$\delta N = n \underbrace{\vec{v} \delta t \cdot d\vec{S}}_{\text{volume du cylindre}} = (\vec{j}_n \cdot d\vec{S}) \delta t \Rightarrow \boxed{\vec{j}_n = n\vec{v}}$$

Donc  $\vec{j}_n \cdot d\vec{S}$  représente le nombre de particules traversant, par unité de temps, l'élément de surface  $dS$  orienté par  $\vec{n}_{\text{ext}}$ .

- On définit également le flux de particules à travers  $dS$  :

$$\boxed{d\Phi = \vec{j}_n \cdot d\vec{S}}$$

et à travers une surface ( $\Sigma$ ) :

$$\boxed{\Phi = \iint_{(\Sigma)} \vec{j}_n \cdot d\vec{S}}$$

Dans tout ce qui suit, on se limitera à des phénomènes unidimensionnels, suivant la direction ( $x'x$ ) orientée par le vecteur unitaire  $\vec{e}_x$ .

### Loi phénoménologique de Fick

- La loi de Fick, issue de constatations expérimentales, établit le lien entre *le courant de particules* (caractérisé par  $\vec{j}_n$ ) et *l'inhomogénéité* de la densité particulaire  $n$ . Cette *loi causale* a la forme suivante :

$$\boxed{\vec{j}_n(x, t) = -D \frac{\partial n}{\partial x}(x, t) \vec{e}_x}$$

où  $D$  est le *coefficient de diffusion* ou *diffusivité*.

- La généralisation à trois dimensions de cette loi s'écrit :

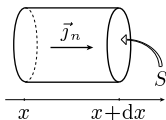
$$\boxed{\vec{j}_n(\vec{r}, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}} n}$$

- Le coefficient de diffusion  $D$  dépend principalement de la taille des particules qui diffusent, mais également de la température et de la pression.

## Conservation du nombre de particules

En effectuant un bilan du nombre de particules contenues dans un cylindre élémentaire de section  $S$  et de hauteur  $dx$ , entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , on trouve l'équation *locale de conservation de la matière* :

$$\frac{\partial j_n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$



## Équation de la diffusion

La loi de Fick et la conservation de la matière permettent d'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial n}{\partial x} \right) + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad \left\langle \begin{array}{l} D \text{ constant} \\ \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \end{array} \right.$$

Cette équation, appelée *équation de la diffusion*, doit être accompagnée de *conditions aux limites* et de *conditions initiales* dépendant de l'expérience étudiée.

*Exemple* Régime stationnaire, symétrie cylindrique, régime permanent, etc.

## Interprétation microscopique de la diffusion

– L'étude microscopique de la diffusion des molécules d'un gaz, dans un autre gaz appelé « gaz solvant » (ou bien dans « lui-même », dans le cas de l'*auto-diffusion*) de densité particulaire  $n$ , nécessite l'introduction des grandeurs physiques suivantes :

- *Section efficace de collision*  $\sigma$ . Dans le *modèle des sphères dures*, on assimile les molécules du gaz étudié et les molécules du « gaz solvant » à des *sphères rigides* de rayon respectif  $r$  et  $R$ . Alors une collision avec une molécule du « gaz solvant » se produit si le centre de la particule de rayon  $r$  traverse le disque de surface :

$$\sigma = \pi(r + R)^2$$

- *Libre parcours moyen*  $l$ . C'est la distance *moyenne* parcourue par les molécules entre deux collisions avec les molécules du « gaz solvant ». En

supposant les molécules du gaz solvant *immobiles* :  $l = \frac{1}{n\sigma}$ , et en tenant

compte de leur mouvement :  $l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$

– Des modèles simplifiés de phénomènes de diffusion montrent que le coefficient de diffusion  $D$  est relié au libre parcours moyen et à la valeur moyenne du module de

la vitesse  $\bar{v}$ , par la relation :  $D = \frac{1}{3}l\bar{v}$

# Exercices

## Exercice 145. *Vrai ou faux : la diffusion*

1. Pour que des phénomènes de diffusion apparaissent dans un système, ce dernier doit être hors équilibre.
2. La loi de Fick est valable quelle que soit la valeur de la densité particulaire du système qui diffuse.
3. Les phénomènes de diffusion réduisent les inhomogénéités d'un système, en uniformisant les grandeurs intensives de ce dernier.
4. Il y a unicité de la solution de l'équation de diffusion.

## Exercice 146. *Vrai ou faux : le vecteur $\vec{j}_n$*

1. Dans un système de concentration uniforme, le vecteur densité de courant  $\vec{j}_n$  peut être non nul.
2. Si le vecteur densité de courant est dirigé suivant  $\vec{u}$  :  $\vec{j}_n = j_n \vec{u}$ , alors le nombre de particules traversant une surface de section unité, perpendiculaire à  $\vec{u}$ , par unité de temps, est égale à  $j_n$ .
3. Le signe  $-$  apparaissant dans la loi de Fick traduit le fait que le courant de particules est toujours dirigé vers les faibles concentrations.
4. Dans le cas où plusieurs types de particules (indiqués  $i$ ) diffusent, le vecteur densité de courant s'écrit :  $\vec{j}_n = \sum_i \vec{j}_{n_i} = (\sum_i n_i) \vec{v}$ .

## Exercice 147. *Vrai ou faux : résultats généraux*

1. Le coefficient de diffusion ou diffusivité  $D$  s'exprime en  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  dans le système d'unités S.I.
2. Le coefficient de diffusion dans un solide est donné approximativement par la formule  $D \simeq \frac{1}{3} l \bar{v}$ .
3. Le flux de matière à travers une surface fermée :  $\Phi = \oiint_{(\Sigma)} \vec{j}_n \cdot d\vec{S}$ , n'est pas conservé en régime stationnaire.
4. Le coefficient de diffusion  $D$  peut, dans certains systèmes, être négatif.



1. *Vrai*. Si le système est *hors équilibre*, alors il n'est pas *homogène*. Quand cette inhomogénéité porte sur la densité particulaire,  $n$  n'a plus une valeur uniforme sur l'étendue du système, et loi de Fick permet de conclure à l'existence d'un courant de particules.
2. *Faux*. La loi de Fick est issue de *constatations expérimentales*, ce n'est pas une loi universelle. Sa validité dépend du système étudié, dont la densité particulaire doit être ni trop faible, ni trop importante.
3. *Vrai*. Cette assertion est valable pour tous les phénomènes de transport : transport de particules (diffusion), transport de charges (conduction électrique), transport de chaleur (conduction ou diffusion thermique).
4. *Faux*. Il y a unicité de la solution de l'équation de diffusion *pour des conditions initiales et pour des conditions aux limites données*.

1. *Faux*. Si la concentration est *uniforme*, alors le gradient de concentration est nul :  $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ , et la loi de Fick donne :  $\vec{j}_n = -D \frac{\partial C}{\partial x} \vec{e}_x = \vec{0}$ .
2. *Vrai*.  $d\Phi = \vec{j}_n \cdot d\vec{S}$  représente le nombre de particules traversant par unité de temps l'élément de surface  $dS$  orienté par  $\vec{n}_{\text{ext}}$ . En prenant  $\vec{u} = \vec{n}_{\text{ext}}$ ,  $d\Phi/dS = j_n$  est le nombre de particules traversant par unité de temps une surface de section unité, perpendiculaire à  $\vec{u}$ .
3. *Vrai*. Pour que le vecteur densité de courant mesuré expérimentalement et celui donné par la loi de Fick soient dans le *même sens*, il est nécessaire d'introduire un signe  $-$  dans la loi de Fick.
4. *Faux*. le vecteur densité de courant *total* s'écrit :  $\vec{j}_n = \sum_i \vec{j}_{n_i} = \sum_i n_i \vec{v}_i$ , car les vitesses  $\vec{v}_i$  sont différentes pour chaque type de particules.

1. *Faux*. L'analyse dimensionnelle de la loi de Fick montre que  $j_n$  s'exprime en  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\frac{\partial n}{\partial x}$  en  $\text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1} = \text{m}^{-4}$ . On en déduit que le coefficient de diffusion  $D$  s'exprime en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .
2. *Faux*. Le résultat donnant le coefficient de diffusion  $D = \frac{1}{3} l \bar{v}$  n'est applicable que dans un *modèle microscopique de la diffusion gazeuse*. En effet, ce résultat fait intervenir le libre parcours moyen  $l$ , qui est sans signification physique dans un solide.
3. *Faux*. En régime stationnaire, la *loi de conservation de la matière* montre que le nombre de particules entrant dans une surface fermée est égal au nombre de particules qui en sortent. Donc le flux *algébrique*  $\Phi$  à travers cette surface est conservé.
4. *Faux*. Le signe  $-$  apparaissant dans la loi de Fick impose que le coefficient de diffusion  $D$  ne peut être que positif.

# Exercices

## Exercice 148. Approfondissement du cours (1)

1. Rappeler l'équation de diffusion pour la densité particulière  $n$ . Cette équation est-elle modifiée si l'étude porte sur des concentrations?
2. Étudier l'effet du changement de variable  $t \rightarrow -t$  sur l'équation explicitée au 1.
3. Que peut-on en déduire quant à la nature des phénomènes de diffusion? Préciser l'origine physique du résultat obtenu à la question précédente.

## Exercice 149. Approfondissement du cours (2)

Supposons que l'on étudie un phénomène de diffusion dont l'échelle caractéristique de variation spatiale est notée  $\delta$ , et l'échelle de temps caractéristique  $\tau$ . On désire travailler avec les variables adimensionnées suivantes:  $\tilde{x} = x/\delta$  et  $\tilde{t} = t/\tau$ .

1. Quelle forme prend l'équation de diffusion écrite avec les variables  $\tilde{x}$  et  $\tilde{t}$ ?
2. Caractériser les régimes de diffusion pour lesquels:
  - $D\tau/\delta^2 \gg 1$
  - $D\tau/\delta^2 \ll 1$ .
3. Si la diffusion est gazeuse:  $D \sim 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , en déduire l'ordre de grandeur de  $\tau$ , si  $\delta = 1 \text{ m}$ . Conclure.

## Exercice 150. Auto-diffusion de l'hélium

On désire étudier l'auto-diffusion d'un gaz d'hélium assimilé à un gaz parfait monoatomique, formé d'atomes sphériques de rayon  $r$  et de masse  $m$ , en équilibre à la température  $T$  et sous la pression  $P$ .

1. Rappeler l'expression de la vitesse quadratique moyenne  $u$  pour ce gaz d'hélium.
2. Montrer que le libre parcours moyen d'un atome d'hélium s'écrit:

$$l = \frac{1}{4\pi\sqrt{2}} \frac{k_B T}{Pr^2}.$$

3. En assimilant la vitesse moyenne  $\bar{v}$  à la vitesse quadratique moyenne  $u$ , mettre en évidence la dépendance du coefficient de diffusion vis à vis des paramètres température et pression.

1. Si  $D$  est constant, l'équation de diffusion s'écrit :  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$  (1).

Pour la concentration :  $C = n/\mathcal{N}_A$ , où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro, donc en divisant les deux membres de l'équation de diffusion par  $\mathcal{N}_A$ , on retrouve la même forme d'équation pour  $C$  et pour  $n$ .

2. Le changement de variable  $t \rightarrow -t$  n'affecte que le terme  $\partial n/\partial t$  dans l'équation du 1. L'équation de la diffusion prend alors la forme suivante :

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2),$$

avec des conditions initiales et des conditions aux limites écrites en  $-t$ .

3. La solution de l'équation (2) diffère de celle de l'équation (1) par l'effet d'un *renversement du temps*. On conclut à l'*irréversibilité* de ces phénomènes, dont l'origine est le transfert de particules, des zones de forte concentration vers celles de faible concentration, i.e. la loi de Fick.

1. En introduisant le changement de variables de l'énoncé, on obtient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right) \Leftrightarrow \frac{\partial n}{\partial(t\tau)} = D \frac{\partial}{\partial(\bar{x}\delta)} \left( \frac{\partial n}{\partial(\bar{x}\delta)} \right) \Leftrightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D\tau}{\delta^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \bar{x}^2}.$$

2. – Si  $\frac{D\tau}{\delta^2} \gg 1$ , alors  $\frac{D\tau}{\delta^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \bar{x}^2} \gg \frac{\partial n}{\partial t}$  : le régime de diffusion est *quasi-stationnaire* car les variations temporelles de la densité particulaire sont négligeables devant ses variations spatiales.
- Si  $\frac{D\tau}{\delta^2} \ll 1$ , alors  $\frac{D\tau}{\delta^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \bar{x}^2} \ll \frac{\partial n}{\partial t}$  : la diffusion est négligeable, car les variations spatiales de  $n$  sont négligeables. La densité particulaire du système varie de façon quasi-uniforme au cours du temps.
3. Pour un régime de diffusion *quelconque* :  $D\tau/\delta^2 \simeq 1$ . S'il s'agit de diffusion gazeuse sur une distance caractéristique de 1 m :  $\tau \simeq \delta^2/D \simeq 10^5$  s  $\simeq$  28 h, les phénomènes de diffusion sont très lents.

1. Pour un gaz parfait monoatomique, ici l'hélium, la vitesse quadratique moyenne est donnée par la définition de la *température cinétique* (cf. chapitre 2) :

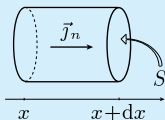
$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

2. Le libre parcours moyen est :  $l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$ , avec  $\sigma = 4\pi r^2$  la section efficace de collision de deux atomes d'hélium. La densité particulaire de l'hélium est donnée par son équation d'état :  $P = nk_B T$ . Avec ces résultats, le libre parcours moyen se réécrit :  $l = \frac{1}{4\pi\sqrt{2}} \frac{k_B T}{Pr^2}$ .
3. Si l'on suppose  $\bar{v} \simeq u$ , alors  $D \simeq \frac{1}{3}lu$ . À l'aide des questions précédentes, on trouve les dépendances du coefficient de diffusion vis à vis de la température et de la pression :  $D \propto T^{3/2}P^{-1}$ .

# Exercices

## Exercice 151. Conservation de la matière

On étudie un milieu dont un élément de volume cylindrique, de section  $S$  et de hauteur  $dx$  (figure ci-contre) est traversé par un courant de particules dans la direction  $(x'x)$ , caractérisé par le vecteur  $\vec{j}_n = j_n \vec{e}_x$ .



1. Faire le bilan du nombre de particules traversant cet élément de volume. En déduire la relation locale de conservation de la matière :

$$\frac{\partial j_n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0.$$

2. On suppose maintenant qu'il y a création de particules dans le milieu, sous l'effet d'une réaction chimique. En notant  $\rho_c$  le nombre de particules créées par unité de volume et par unité de temps, déterminer la nouvelle relation locale de conservation de la matière.

## Exercice 152. Équation de la diffusion

1. En utilisant les résultats de l'exercice précédent, démontrer l'équation de la diffusion dans le cas d'un milieu avec ou sans création de particules. On supposera le coefficient de diffusion constant.
2. Préciser la forme que prennent l'équation de diffusion et la loi de conservation du nombre de particules en régime stationnaire, dans un milieu sans création de particules.
3. Que peut-on en déduire sur le flux  $\Phi$  de particules, en supposant encore le régime stationnaire ?

## Exercice 153. Diffusion à trois dimensions

On revient au cas d'un milieu sans création de particules, dans lequel les phénomènes de diffusion sont tridimensionnels.

1. Démontrer que la loi de conservation de la matière se formule :

$$\operatorname{div} \vec{j}_n + \frac{\partial n}{\partial t} = 0, \quad \text{avec} \quad \operatorname{div} \vec{j} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}.$$

2. À l'aide de la question précédente, établir l'équation de diffusion à trois dimensions :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n, \quad \text{avec} \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ le laplacien.}$$

1. Le nombre de particules contenues dans le cylindre à l'instant  $t$  est  $N(x, t) = n(x, t)S dx$ , donc entre  $t$  et  $t + dt$ , le nombre de particules contenues dans le cylindre a varié de :

$$dN = N(x, t + dt) - N(x, t) = \frac{\partial N}{\partial t}(x, t)dt = (S dx) \frac{\partial n}{\partial t} dt,$$

en limitant le développement au premier ordre.

Le nombre de particules *entrant* dans le cylindre pendant  $dt$  est :

$$dN = (\vec{j}_n(x, t) \cdot \vec{e}_x + \vec{j}_n(x + dx, t) \cdot (-\vec{e}_x)) S dt = (j_n(x, t) - j_n(x + dx, t)) S dt,$$

et toujours en se limitant au premier ordre :  $dN = -\frac{\partial j_n}{\partial x} S dx dt$ .

En simplifiant par  $S dx dt$ , on trouve :  $\frac{\partial j_n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$ .

2. S'il y a  $\rho_c$  particules créées par unité de volume et par unité de temps :

$$dN = -\frac{\partial j_n}{\partial x} S dx dt + \rho_c (S dx dt) \Rightarrow \frac{\partial j_n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial t} = \rho_c.$$

1. La loi de Fick à une dimension s'écrit :  $j_n = -D(\partial n / \partial x)$ , et en utilisant la loi de conservation de la matière obtenue dans l'exercice précédent :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial n}{\partial x} \right) + \frac{\partial n}{\partial t} = \rho_c \Leftrightarrow \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \rho_c,$$

avec  $\rho_c = 0$  s'il n'y a pas création de particules au sein du milieu.

2. En régime de diffusion stationnaire, toutes les grandeurs décrivant le système, en particulier la densité particulaire  $n$ , sont indépendantes du temps. On en déduit que :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{\partial j_n}{\partial x} = \frac{dj_n}{dx} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{d^2 n}{dx^2} = 0.$$

3. La relation locale de conservation du nombre de particules traduit en régime stationnaire la conservation du flux de particules à travers une surface fermée.

1. Considérons un élément de volume ( $\tau$ ) du milieu, délimité par une surface ( $\Sigma$ ) fermée et orientée vers l'extérieur. Le nombre de particules contenues dans ( $\tau$ )

$$\text{est : } N = \iiint_{(\tau)} n(\vec{r}, t) d\tau \Rightarrow \frac{dN}{dt} = \iiint_{(\tau)} \frac{\partial n}{\partial t} d\tau.$$

De plus la variation du nombre de particules contenues dans ( $\tau$ ) est liée au flux de particules à travers ( $\Sigma$ ) par la relation suivante (qui utilise le théorème de Green-

$$\text{Ostrogradsky) : } \frac{dN}{dt} = - \oiint_{(\Sigma)} \vec{j}_n \cdot d\vec{S} = - \iiint_{(\tau)} \text{div } \vec{j}_n d\tau.$$

$$\text{On simplifie par } \frac{dN}{dt} : \iiint_{(\tau)} \frac{\partial n}{\partial t} d\tau = - \iiint_{(\tau)} \text{div } \vec{j}_n d\tau \Leftrightarrow \text{div } \vec{j}_n + \frac{\partial n}{\partial t} = 0.$$

2. Si on introduit la loi de Fick :  $\vec{j}_n(\vec{r}, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$  dans la relation précédente :  $\text{div}(-D \overrightarrow{\text{grad}} n) + \partial n / \partial t = 0 \Leftrightarrow D \Delta n = \partial n / \partial t$ .

# Exercices

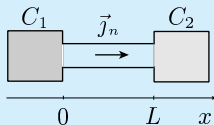
## Exercice 154. Régime de diffusion stationnaire

On considère un tube cylindrique de longueur  $L$  possédant un réservoir de particules aux abscisses  $x = 0$  et  $x = L$  (cf. figure). Ces réservoirs permettent d'imposer la valeur de la concentration aux extrémités du tube :

$$C(x=0) = C_1 \text{ et } C(x=L) = C_2 < C_1.$$

On suppose que le régime de diffusion est *stationnaire*.

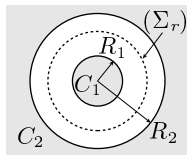
1. Écrire l'équation de diffusion et les conditions aux limites associées au problème décrit ci-dessus.
2. Quelle est la loi donnant la concentration  $C$  en fonction de  $x$ .
3. Préciser l'expression du vecteur densité de courant  $\vec{j}_n$ .



## Exercice 155. Régime stationnaire et symétrie sphérique

On considère un milieu (1) contenu dans la sphère ( $\Sigma_1$ ) de rayon  $R_1$ . Ce milieu est constitué de particules de concentration  $C_1$ . Ces particules peuvent diffuser vers un milieu (2), situé à l'extérieur de la sphère ( $\Sigma_2$ ) de rayon  $R_2 > R_1$ , et dont la concentration en particules vaut  $C_2 < C_1$ . Dans l'espace

$R_1 < r < R_2$ , le coefficient de diffusion  $D$  (en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est constant. Déterminer, en *régime stationnaire*, le flux  $\Phi$  de particules à travers la sphère ( $\Sigma_r$ ) de rayon  $r$  tel que  $R_1 < r < R_2$ , et en déduire la loi donnant la concentration  $C(r)$ .



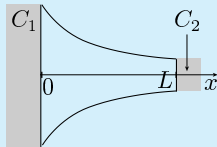
## Exercice 156. Diffusion dans un pavillon

On étudie dans cet exercice la diffusion de particules en *régime stationnaire* dans un pavillon. Un pavillon est une tuyère d'axe ( $x'x$ ), dont le rayon  $r$  d'une section droite varie avec l'abscisse  $x$  selon la loi  $r(x) = r_0 e^{-x/2\delta}$ , où  $r_0$  et  $\delta$  sont des constantes (figure ci-contre).

On place en  $x=0$  et en  $x=L$  un réservoir de particules imposant les concentrations suivantes:  $C(x=0) = C_1$  et  $C(x=L) = C_2 < C_1$ .

En supposant le coefficient de diffusion constant, démontrer que :

$$C(x) = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{e^{x/\delta} - 1}{e^{L/\delta} - 1}.$$



1. En régime *stationnaire*, la concentration  $C$  est indépendante du temps donc

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \text{ et ce problème de diffusion se formule :}$$

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = 0, \text{ avec } C(0) = C_1 \text{ et } C(L) = C_2.$$

2. L'intégration de l'équation précédente est immédiate:  $C(x) = Ax + B$ . La valeur des constantes  $A$  et  $B$  sont obtenues en imposant les conditions aux limites à la solution générale de l'équation de diffusion:  $C(x=0) = B = C_1$  et  $C(x=L) = AL + B = C_2$ . On trouve:

$$A = \frac{C_2 - C_1}{L}, B = C_1 \text{ et } C(x) = \frac{C_1 - C_2}{L}x + C_1.$$

3. La loi de Fick en régime stationnaire donne le vecteur densité de courant

$$\vec{j}_n = -D \frac{dn}{dx} \vec{e}_x = -DN_A \frac{dC}{dx} \vec{e}_x = -DN_A \frac{C_1 - C_2}{L} \vec{e}_x.$$

Étant donné la symétrie sphérique de la répartition des particules, le vecteur densité de courant est radial, ne dépend que de  $r$ , et est dirigé suivant  $\vec{e}_r$  car le milieu (1) est plus riche en particules que le milieu (2).

En régime *stationnaire*, toutes les grandeurs sont indépendantes du temps donc  $\vec{j}_n = -D \, dC/dr \, \vec{e}_r$ . De plus, le flux est *conservé*.

On calcule alors le flux  $\Phi$  à travers  $(\Sigma_r)$  dont le rayon  $r$  est compris entre  $R_1$  et  $R_2$ .

$(\Sigma_r)$  est orientée vers l'extérieur, donc en utilisant la symétrie sphérique:  $\vec{n}_{\text{ext}} = \vec{e}_r$ .

Le flux  $\Phi$  étant constant:

$$\Phi = \oint_{(\Sigma_r)} \vec{j}_n \cdot d\vec{S} = j_n(r) 4\pi r^2 = -D \frac{dC}{dr} 4\pi r^2 \Rightarrow \frac{dC}{dr} = \frac{A}{r^2} \Rightarrow C(r) = B - \frac{A}{r},$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes déterminées par les conditions aux limites:

$$A = \frac{C_1 - C_2}{1/R_2 - 1/R_1}; B = \frac{R_2 C_1 - R_1 C_2}{R_2 - R_1} \Rightarrow C(r) = C_1 - (C_1 - C_2) \frac{1/R_1 - 1/r}{1/R_1 - 1/R_2}.$$

Le régime étant *stationnaire*, le flux de particules à travers toute section droite du pavillon est le même (conservation du nombre de particules).

On calcule le flux  $\Phi(x)$  à travers une section droite  $S(x)$  d'abscisse  $x$ :

$$\Phi(x) = \iint_{S(x)} \vec{j}_n \cdot d\vec{S} = \iint_{S(x)} j_n(x) \, dS = j_n(x) S(x) = -D \frac{dC}{dx} (\pi r_0^2 e^{-x/\delta}).$$

On sait que  $\Phi$  est une constante indépendante de  $x$  (régime stationnaire), donc  $C$  est obtenue par intégration de l'équation différentielle suivante:

$$\frac{dC}{dx} = A e^{x/\delta} \Rightarrow C(x) = A\delta e^{x/\delta} + B,$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes déterminées à l'aide des conditions aux limites  $C(0) = C_1$  et  $C(L) = C_2$ . On trouve:

$$A = \frac{C_1 - C_2}{\delta(1 - e^{L/\delta})}; B = C_1 + \frac{C_1 - C_2}{e^{L/\delta} - 1} \Rightarrow C(x) = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{e^{x/\delta} - 1}{e^{L/\delta} - 1}.$$

# Exercices

## Exercice 157. Une solution de l'équation de diffusion

Dans un fluide supposé infini dans la direction ( $x'$ ), on introduit à  $t = 0$  un nombre  $N$  de particules sur une très faible épaisseur centrée en  $x = 0$ . La condition initiale associée à cette action s'écrit :

$$S \int_{-\infty}^{+\infty} n(x, t = 0) dx = N,$$

où  $S$  est la surface sur laquelle sont introduites les  $N$  particules.

1. Quelles sont les conditions aux limites en  $x = \pm\infty$ ?
2. Montrer que la fonction  $n(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$  est solution de l'équation de diffusion. Comment déterminer la constante  $A$ ?
3. Étudier et tracer la courbe de  $n(x, t)$  à trois instants successifs.

## Exercice 158. Solutions auto-similaires

On considère la diffusion de particules dans un fluide. On suppose que la diffusion est à une dimension suivant l'axe ( $x'$ ), et que le coefficient de diffusion  $D$  est constant.

1. Montrer que l'équation de diffusion admet des solutions ne dépendant que de  $y = x/\sqrt{4Dt}$ .
2. Résoudre alors l'équation de diffusion en introduisant la fonction  $\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-u^2} du$ , sans déterminer les constantes.

## Exercice 159. Résolution par séparation des variables

On considère un milieu homogène pour lequel la densité particulaire vaut  $n_0$  en tout point. À  $t = 0$ , on perturbe la densité particulaire de ce système de la façon suivante :

$$n(x, t = 0) = n_0 + n_1 \sin kx,$$

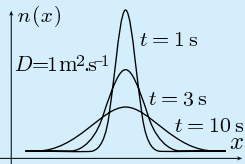
où  $n_1$  et  $k$  sont des constantes.

Ce milieu étant rendu inhomogène, des phénomènes de diffusion y apparaissent le long de la direction ( $x'$ ). On désire connaître pour  $t > 0$  la densité particulaire  $n(x, t)$ , en tout point d'abscisse  $x$ .

Trouver les fonctions  $f$  et  $g$  telles que  $n(x, t) = n_0 + f(x)g(t)$  soit solution de l'équation de diffusion vérifiant la condition initiale citée plus haut.



- À  $t = 0$ , il n'y a des particules qu'en  $x = 0$ . La diffusion des particules n'étant pas instantanée:  $\forall t, n(+\infty, t) = n(-\infty, t) = 0$ .
- On a  $\frac{\partial n}{\partial t} = \left( \frac{Ax^2}{4Dt^{5/2}} - \frac{A}{2t^{3/2}} \right) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$  qui est égal à  $D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ , donc la fonction  $n(x, t)$  de l'énoncé est solution de l'équation de diffusion.  
La constante  $A$  est déterminée à l'aide de la condition initiale sur le nombre de particules introduites à l'instant  $t = 0$ .
- La courbe donnant  $n(x)$  à tout instant est une gaussienne ( $y = e^{-x^2/2\sigma}$ ) dont la largeur  $\sigma$  est proportionnelle à  $\sqrt{Dt}$ . Donc  $t \nearrow \Rightarrow \sigma \nearrow$ : on observe un étalement de la courbe traduisant le transfert de particules depuis les zones de forte concentration ( $x = 0$ ) vers ( $x = \pm\infty$ ).



- Avec les variables  $(x, t)$ , l'équation de la diffusion s'écrit:  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ .  
En introduisant la variable  $y = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$ :  $\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial y} \left(-\frac{y}{2t}\right)$  et  $\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial y} \left(\frac{1}{\sqrt{4Dt}}\right) \Rightarrow \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\sqrt{4Dt}} \frac{\partial n}{\partial y}\right) \frac{1}{\sqrt{4Dt}} = \frac{1}{4Dt} \frac{\partial^2 n}{\partial y^2}$ .  
Donc  $D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{1}{4t} \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} = -\frac{1}{2t} y \frac{\partial n}{\partial y} \Leftrightarrow \frac{d^2 n}{dy^2} + 2y \frac{dn}{dy} = 0$ , car l'équation différentielle ne dépend plus que de la seule variable  $y$ .
- Pour résoudre cette équation, on fait un changement de fonction:  $f(y) = \frac{dn}{dy}$  alors  $\frac{df}{dy} + 2y f(y) = 0$ . La solution générale de cette équation est  $f(y) = \frac{dn}{dy} = A e^{-y^2}$ , donc  $n(y) = n(x, t) = A' \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) + B$ .

$n(x, t) = n_0 + f(x)g(t)$  est une solution non triviale de l'équation de diffusion si:

$$f(x) \frac{dg}{dt} = D \frac{d^2 f}{dx^2} g(t) \Leftrightarrow \frac{1}{g(t)} \frac{dg}{dt} = \frac{D}{f(x)} \frac{d^2 f}{dx^2} \quad \forall t, \forall x \quad (*)$$

Les fonctions  $f$  et  $g$  sont des fonctions de variables différentes donc l'identité (\*)

impose que  $\frac{1}{g(t)} \frac{dg}{dt} = \frac{D}{f(x)} \frac{d^2 f}{dx^2} = K$ , avec  $K$  une constante.

La résolution de l'équation différentielle relative à  $g$  donne  $g(t) = A e^{Kt}$  ( $A$  désigne une constante), ce qui nécessite  $K < 0$  sinon  $g$  divergerait pour  $t \rightarrow +\infty$ . En posant  $K = -D\omega^2 < 0$ , l'intégration pour  $f$  donne:

$f(x) = \alpha \cos \omega x + \beta \sin \omega x \Rightarrow n(x, t) = n_0 + e^{-D\omega^2 t} (\alpha' \cos \omega x + \beta' \sin \omega x)$ , où  $\alpha, \alpha'$  et  $\beta, \beta'$  sont des constantes.

La condition initiale impose  $\omega = k, \alpha' = 0$  et  $\beta' = n_1$ , donc:

$$n(x, t) = n_0 + n_1 e^{-Dk^2 t} \sin kx.$$

# Exercices

## Exercice 160. Diffusion dans le champ de pesanteur

La stabilité de l'atmosphère (dont la densité particulaire vaut  $n(z)$ ) s'explique par l'existence de courants de diffusion  $\vec{j}_d$ , venant compenser les courants de particules  $\vec{j}_p$  induits par le champ de pesanteur  $\vec{g} = -g\vec{e}_z$ .

1. En supposant que les particules sont uniquement soumises au champ de pesanteur  $\vec{g}$ , exprimer leur vitesse moyenne  $\langle \vec{v} \rangle$  et le vecteur  $\vec{j}_p$ , en fonction du temps libre moyen  $\tau$  entre deux chocs.
2. Exprimer en régime stationnaire l'équilibre des particules.
3. Sachant que la répartition des particules dans l'atmosphère est régie par la loi  $n(z) = n(z=0) \exp(-mgz/k_B T)$ , déterminer le coefficient de diffusion  $D$  en fonction de  $k_B$ ,  $T$ ,  $m$  et  $\tau$ .

## Exercice 161. Diffusion dans un semi-conducteur

Soit un barreau cylindrique de silicium d'axe ( $x'x$ ), de section  $S$  et de longueur  $L$ . On note  $n(x, t)$  le nombre de particules par unité de volume en un point d'abscisse  $x$ , à l'instant  $t$ .

Les particules peuvent être créées par un processus thermique régi par la loi :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{création}} = \frac{n_0}{\tau}, \quad n_0 \text{ et } \tau \text{ désignant des constantes.}$$

Ces particules peuvent également être détruites selon le processus suivant :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{destruction}} = -\frac{n}{\tau}.$$

En faisant un bilan relatif au volume du barreau, compris entre les sections d'abscisses  $x$  et  $x + dx$ , établir l'équation vérifiée par  $n(x, t)$ .

## Exercice 162. Description microscopique de la diffusion

Le but de cet exercice est de faire le lien entre le coefficient de diffusion et les grandeurs cinétiques moyennes, dans le cas de l'auto-diffusion unidimensionnelle (axe ( $x'x$ )) d'un gaz de  $N$  molécules.

1. En admettant l'hypothèse d'isotropie de l'espace, quelle est en moyenne, la proportion de particules dont la vitesse est dirigée suivant les  $x$  positifs ?
2. En faisant le bilan des particules traversant un élément de surface  $dS$  d'abscisse  $x$ , déterminer le courant de particules  $\vec{j}_n = j_n \vec{e}_x$ .
3. À l'aide de la loi de Fick, conclure que  $D = \frac{1}{3} l \bar{v}$ , où  $l$  est le libre parcours moyen et  $\bar{v}$  la moyenne du module de la vitesse.

1. Entre deux chocs, l'action du champ de pesanteur s'écrit :  $m\vec{a} = m\vec{g}$ , donc  $\vec{v} = \vec{g}t + \vec{v}' \Rightarrow \langle \vec{v} \rangle = \vec{g}\tau$ , avec  $\langle \vec{v}' \rangle = 0$ , car les vitesses  $\vec{v}'$  après le choc sont distribuées *aléatoirement*. On en déduit le « courant de pesanteur » :

$$\vec{j}_p = n\langle \vec{v} \rangle = n\tau\vec{g} = -n\tau g \vec{e}_z.$$

2. En régime stationnaire, l'effet de la pesanteur est compensé par les courants de diffusion caractérisés par  $\vec{j}_n = -D(\mathrm{d}n/\mathrm{d}z)\vec{e}_z$ . On a :

$$\vec{j}_p + \vec{j}_n = \vec{0} \Leftrightarrow -n\tau g \vec{e}_z - D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} \vec{e}_z = \vec{0} \Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} = -\frac{\tau g}{D} n.$$

3. L'intégration de l'équation différentielle précédente, entre les altitudes  $z = 0$  et  $z$ , donne la répartition des particules dans l'atmosphère :

$$n(z) = n(z=0) \exp\left(-\frac{\tau g}{D} z\right).$$

En comparant ce résultat avec celui donné par la statistique de Boltzmann (cf. *énoncé*), on obtient le coefficient de diffusion  $D = k_B T \tau / m$ .

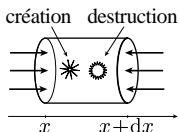
Le nombre de particules contenues dans la « tranche » de barreau à  $t$  est  $N(x, t) = n(x, t)S \mathrm{d}x$ . Entre deux instants  $t$  et  $t + \mathrm{d}t$  infiniment proches, le nombre de particules de la portion de cylindre varie de  $\mathrm{d}N = (n(x, t + \mathrm{d}t) - n(x, t))(S \mathrm{d}x)$ . En développant cette variation au premier ordre :  $\mathrm{d}N/\mathrm{d}t = (\partial n/\partial t)(S \mathrm{d}x)$ .

Cette variation de  $N$  est due aux particules *entrant* par la section d'abscisse  $x$ , *sortant* par la section en  $x + \mathrm{d}x$ , à la *création* de particules par le processus thermique et finalement au processus de *destruction* :

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = j_n(x, t)S - j_n(x + \mathrm{d}x)S + S \mathrm{d}x \left( \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} \right)_{\text{création}} + S \mathrm{d}x \left( \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} \right)_{\text{destruction}}.$$

En ne retenant que le premier ordre, et après simplification par  $S \mathrm{d}x$  :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{n_0 - n}{\tau}.$$



1. L'isotropie de l'espace permet d'affirmer que le déplacement des particules le long des 3 directions ( $x'x$ ), ( $y'y$ ) ou ( $z'z$ ) est *équiprobable*, donc en moyenne  $N/3$  molécules se déplacent le long de ( $x'x$ ), et  $N/6$  suivant les  $x$  croissants ou décroissants.

2. Les particules traversant  $\mathrm{d}S$  pendant  $\delta t$ , dans le sens  $+\vec{e}_x$ , sont contenues dans le cylindre de section  $\mathrm{d}S$  et de génératrice  $\bar{v} \delta t$ . Elles sont au nombre de  $\frac{n}{6} \bar{v} \delta t \mathrm{d}S$ .  $n$  est *en moyenne* la concentration en  $x - l$  où les particules ont subi leur dernier choc. Avec les particules se déplaçant dans le sens  $-\vec{e}_x$ , le nombre de particules traversant  $\mathrm{d}S$  pendant  $\delta t$  est :

$$\delta N = \frac{1}{6}(n(x-l) - n(x+l))\bar{v} \mathrm{d}S \delta t = (j_n \mathrm{d}S) \delta t \Rightarrow j_n = -\frac{1}{3} \bar{v} (\partial n/\partial x),$$

car  $n(x-l) - n(x+l) \simeq -2l (\partial n/\partial x)$ .

3. La comparaison du vecteur densité de courant de particules  $\vec{j}_n$  obtenu au 2. avec celui de la loi de Fick donne  $D = \frac{1}{3} l \bar{v}$ .

## 10. Diffusion thermique

### Le flux thermique

- Le flux thermique  $\Phi$  à travers une surface ( $\Sigma$ ) (orientée par sa normale extérieure), est la quantité de chaleur traversant cette surface par unité de temps.
- La quantité de chaleur  $\delta Q$  traversant un élément de surface  $dS$  orienté par le vecteur  $\vec{n}_{\text{ext}}$ , pendant la durée  $\delta t$  est :

$$\delta Q = d\Phi \delta t$$

avec  $d\Phi$  le flux thermique élémentaire à travers  $dS$ .

### Le vecteur densité de courant thermique $\vec{j}_q$

- Il est défini à partir du flux thermique à travers une surface. Soit un élément de surface  $dS$  tel que  $d\vec{S} = dS \vec{n}_{\text{ext}}$ . Le flux thermique élémentaire  $d\Phi$  à travers  $dS$  s'écrit :  $d\Phi = \vec{j}_q \cdot d\vec{S}$ .

- Le vecteur densité de courant thermique  $\vec{j}_q = j_q \vec{u}$  représente donc la quantité d'énergie thermique traversant par unité de temps, un élément de surface de section unité, orienté par  $\vec{u}$ .

- Le flux thermique à travers la surface ( $\Sigma$ ) s'écrit :  $\Phi = \iint_{(\Sigma)} \vec{j}_q \cdot d\vec{S}$ .

### Loi phénoménologique de Fourier

- La loi de Fourier, tout comme la loi de Fick (cf. chapitre 9), est issue de constatations expérimentales. Elle traduit une relation de proportionnalité entre le courant thermique et le gradient de température. Cette *loi causale* a la forme suivante :

$$\vec{j}_q(x, t) = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}(x, t) \vec{e}_x$$

où  $\kappa$  est la *conductivité thermique* du milieu étudié.

- La généralisation à trois dimensions de cette loi s'écrit :

$$\vec{j}_q(\vec{r}, t) = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}} T$$

- Dans certains milieux (exemple : les plasmas de réacteurs thermonucléaires), la conductivité thermique  $\kappa$  peut dépendre du point et de la température.

### Bilan énergétique

- En effectuant un bilan des quantités de chaleur traversant un cylindre élémentaire de section  $S$  et de hauteur  $dx$ , entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , on trouve le bilan énergétique pour un matériau de conductivité thermique  $\kappa$  :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial j_q}{\partial x} = 0$$

et à trois dimensions :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_q = 0$$

- Cette équation est la traduction sous forme *locale* du premier principe appliqué entre les instants  $t$  et  $t + dt$ .

## Équation de la chaleur

- En introduisant la loi de Fourier dans le bilan énergétique précédent, on trouve l'équation de la *diffusion thermique*, qui est communément appelée *équation de la chaleur* :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{à une dimension, et} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c} \Delta T \quad \text{à trois dimensions.}$$

- L'obtention de cette équation suppose que la conductivité thermique  $\kappa$  est la même en tout point du milieu étudié.
- Tout problème de diffusion (vérifiant les hypothèses précédentes) se formule à l'aide de l'*équation de la chaleur* et des *conditions aux limites* et *initiales* associées.  
*Exemple* Régime stationnaire, symétrie cylindrique, régime permanent . . .

## Étude du régime stationnaire de diffusion thermique

- Toutes les grandeurs caractéristiques du système, en particulier la température, sont indépendantes du temps :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \Rightarrow \operatorname{div} \vec{j}_q = 0 \quad \text{et} \quad \Delta T = 0$$

Donc en régime stationnaire, le vecteur  $\vec{j}_q$  est à *flux conservatif*, i.e. le flux à travers une surface fermée est nul ou le flux à travers un système de section  $S$  constante est conservé.

- On peut introduire la notion de *résistance thermique*  $R_{\text{th}}$  dans un conducteur thermique dont les températures aux niveaux des extrémités sont  $T_1$  et  $T_2 < T_1$ . Par analogie avec la résistance électrique, on a :

$$R_{\text{th}} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi}$$

où  $\Phi$  est le *flux thermique* à travers une section du conducteur, analogue de l'intensité  $I$  en électrocinétique ( $I$  est le flux du vecteur densité de courant  $\vec{j}$ ).

*Exemple* Pour un conducteur cylindrique de section  $S$  et de longueur  $L$ , on a  $\Phi = \kappa(T_1 - T_2)S/L$ , donc  $R_{\text{th}} = L/\kappa S$ .

# Exercices

## Exercice 163. *Vrai ou faux : le vecteur $\vec{j}_q$*

1. Le module du vecteur densité de courant thermique  $|\vec{j}_q|$  est une *densité surfacique de puissance* thermique. Il s'exprime donc en  $\text{W.m}^{-2} = \text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  dans le système d'unités S.I.
2. À l'interface entre un conducteur thermique et un isolant thermique, le flux thermique et le courant thermique sont non nuls.
3. Le vecteur  $\vec{j}_q$  est toujours dirigé dans le sens des températures croissantes.
4. La loi de Fourier est une *loi de modération* : lorsqu'une inhomogénéité de température apparaît, un courant de chaleur prend naissance au sein du milieu pour minimiser cette inhomogénéité.

## Exercice 164. *Vrai ou faux : l'équation de la chaleur*

1. L'équation de la chaleur est identique à l'équation de la diffusion d'un point de vue mathématique.
2. Pour un corps homogène, solide ou liquide, le bilan énergétique permettant d'établir l'équation de la chaleur ne peut se faire qu'avec l'énergie interne  $\mathcal{U}$ , et non avec l'enthalpie  $\mathcal{H}$ .
3. L'équation de la chaleur montre que les phénomènes de transferts énergétiques par diffusion thermique sont réversibles.
4. Pour un milieu de conductivité thermique  $\kappa$ , de masse volumique  $\rho$  et de chaleur massique  $c$ , le coefficient  $D_q = \kappa/\rho c$  est homogène à un coefficient de diffusion ;  $D_q$  est la diffusivité thermique du milieu.

## Exercice 165. *Vrai ou faux : résultats généraux*

1. La conductivité thermique  $\kappa$  s'exprime en  $\text{J.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  dans le système d'unités S.I.
2. Dans certains matériaux, la conductivité thermique  $\kappa$  dépend de la température.
3. La convection thermique traduit un transport de chaleur par l'intermédiaire d'un déplacement macroscopique des particules constituant le système.
4. Le rayonnement thermique est une forme de diffusion thermique.

1. *Vrai.* Le flux thermique  $\Phi = \vec{j}_q \cdot d\vec{S}$  est la quantité de chaleur traversant l'élément de surface  $dS$  par unité de temps ; donc  $|\vec{j}_q|$  est une densité surfacique de puissance thermique s'exprimant en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ .
2. *Faux.* Au niveau de l'interface, l'isolant impose  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ , donc le vecteur densité de courant thermique  $\vec{j}_q$  et le flux thermique  $\Phi$  sont nuls.
3. *Faux.* Le signe  $-$  apparaissant dans la loi de Fourier impose que  $\vec{j}_q$  est de sens opposé au gradient de température, il est donc dirigé dans le sens des températures décroissantes.
4. *Vrai.* Tout comme la loi de Fick, la loi de Fourier est une loi de modération traduisant la « réaction » du milieu à une perturbation.

1. *Vrai.* Il suffit de poser  $D_q = \kappa/\rho c$  pour « transformer » l'équation de la chaleur en une équation de diffusion.
2. *Faux.* Pour une phase condensée, on a :  $dU \simeq dH \simeq C dT$ . Donc on choisit indifféremment l'énergie interne ou l'enthalpie pour établir le bilan énergétique. Cependant il est plus correct de choisir  $\mathcal{H}$  pour un système à pression constante, et  $\mathcal{U}$  pour un système à volume constant.
3. *Faux.* Le changement de variables  $t \rightarrow -t$  dans l'équation de la chaleur (tout comme dans l'équation de la diffusion) modifie l'équation aux dérivées partielles : cela traduit l'irréversibilité de la diffusion thermique.
4. *Vrai.* La diffusion thermique et la diffusion de particules sont deux phénomènes de diffusion décrits par la même équation différentielle. Pour la diffusion thermique, le coefficient de diffusion ou diffusivité thermique  $D_q$ , s'exprime en fonction de la conductivité thermique :  $D_q = \kappa/\rho c$ .

1. *Faux.* La conductivité thermique  $\kappa$  est homogène au rapport  $j_q/(dT/dx)$  d'après la loi de Fourier. Donc  $\kappa$  s'exprime en :  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}/(\text{K}\cdot\text{m}^{-1})$ , c'est-à-dire en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .
2. *Vrai.* Les milieux où les températures et les gradients de température sont importants, ont une conductivité thermique qui dépend de la température : on parle de *milieu non linéaire thermiquement*.
3. *Vrai.* Il y a plus de chaleur transférée par convection thermique que par diffusion. La convection masque donc les effets de la diffusion thermique à laquelle elle se superpose.
4. *Faux.* Le rayonnement thermique est une forme de *transfert thermique*. Les principales formes de transferts thermiques sont la diffusion, la convection et le rayonnement thermique.

# Exercices

## Exercice 166. *Approfondissement du cours*

1. Pour que des phénomènes de diffusion (de particules ou thermiques) prennent naissance dans un milieu, ce dernier doit être *hors équilibre*. Justifier alors l'utilisation courante des grandeurs d'équilibre telles que la température pour étudier la diffusion.
2. On considère deux systèmes thermodynamiques dont la température n'est pas uniforme. Ces deux systèmes sont mis en contact. Quelles sont les grandeurs, relatives à la diffusion thermique, *continues* au niveau de l'interface ?

## Exercice 167. *Analogie loi de Fick-loi d'Ohm-loi de Fourier*

1. Rappeler les lois phénoménologiques suivantes sous leur forme *locales* :
  - loi de Fick ;
  - loi d'Ohm ;
  - loi de Fourier.
2. Établir une analogie entre les différentes grandeurs intervenant dans ces trois lois. Commenter brièvement cette analogie.

## Exercice 168. *Résistance électrique-résistance thermique*

On considère un conducteur électrique soumis à une différence de potentiel (d.d.p.)  $U = V_1 - V_2$  indépendante du temps. Cette d.d.p. impose la circulation d'un courant électrique continu caractérisé par le vecteur densité de courant  $\vec{j}$ .

1. Comment exprimer l'intensité  $I$  du courant traversant une section du conducteur en fonction des grandeurs introduites ci-dessus ?
2. Donner la définition de la résistance électrique de ce conducteur.
3. Établir à partir des questions précédentes une analogie *diffusion électrique-diffusion thermique* permettant de définir la résistance thermique d'un conducteur thermique.



1. L'utilisation de la température (ou de toute autre grandeur d'équilibre) pour décrire un système *hors équilibre* n'est pas incorrecte. En effet, l'étude d'un élément de volume *mésoscopique* (c'est-à-dire « grand » à l'échelle microscopique et « petit » à l'échelle macroscopique) montre que sur une durée  $\delta t \simeq 1 \mu\text{s}$ , le nombre de collisions intermoléculaires est très important, donc le retour à l'*équilibre local* rapide. Il est donc possible pour un système hors équilibre, de définir à tout instant et en tout point, les grandeurs d'équilibre.
2. Au niveau d'une interface, il y a *continuité* de la température et du flux thermique. En revanche, le gradient de température et le module du vecteur densité de courant peuvent ne pas être continus.

1. Dans un milieu de *diffusivité*  $D$ , la loi de Fick relie le vecteur densité de courant de particules à la concentration:  $\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$ .  
Pour un milieu de *conductivité électrique*  $\sigma$ , soumis à un champ électrique  $\vec{E}$ , la loi d'Ohm s'écrit  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ . En régime stationnaire,  $\vec{E}$  dérive du potentiel  $V$ :  $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V$ , donc  $\vec{j} = -\sigma \overrightarrow{\text{grad}} V$ .  
Pour un milieu de *conductivité thermique*  $\kappa$ , la loi de Fourier donne la forme du vecteur densité de courant thermique:  $\vec{j}_q = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}} T$ .
2. Ces trois lois *phénoménologiques* ont une forme identique. Elles traduisent donc une « réaction » (vecteur densité de courant) du milieu à une inhomogénéité (concentration, potentiel électrique, température).

Les lois précédentes mettent en parallèle les grandeurs apparaissant ci-contre.

Vecteur densité de courant	$\vec{j}_n$	$\vec{j}$	$\vec{j}_q$
Caractéristique du milieu	$D$	$\sigma$	$\kappa$
Grandeur inhomogène	$n$ ou $C$	$V$	$T$

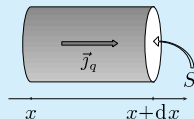
1. En régime stationnaire, le flux  $\Phi_{\text{élec}}$  du vecteur  $\vec{j}$  à travers une section du conducteur est conservé (loi de conservation de la charge). Ce flux conservé est également appelé *intensité du courant* traversant le conducteur. L'intensité  $I$  du courant électrique est donc le flux du vecteur  $\vec{j}$  à travers une section quelconque du conducteur.
2. La résistance électrique  $R_{\text{élec}}$  est le rapport entre la d.d.p.  $U = V_1 - V_2$  (cause du courant électrique) et l'intensité du courant  $I$  (conséquence de l'existence d'une d.d.p.):  $R_{\text{élec}} = U/I = (V_1 - V_2)/I = (V_1 - V_2)/\Phi_{\text{élec}}$ .
3. La loi d'Ohm et la loi de Fourier se présentent sous la même forme, ce qui permet d'établir une analogie entre les grandeurs suivantes:  $\vec{j} \leftrightarrow \vec{j}_q$ ,  $I = \Phi_{\text{élec}} \leftrightarrow \Phi_{\text{th}} = I_{\text{th}}$  et  $V \leftrightarrow T$ . On en déduit que:

$$R_{\text{élec}} = \frac{U}{I} = \frac{V_1 - V_2}{I} = \frac{V_1 - V_2}{\Phi_{\text{élec}}} \leftrightarrow R_{\text{th}} = \frac{T_1 - T_2}{I_{\text{th}}} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{\text{th}}}$$

# Exercices

## Exercice 169. Équation de la chaleur à une dimension

On considère un milieu de conductivité thermique  $\kappa$  constante, de masse volumique  $\rho$  et de chaleur massique  $c$ . On suppose que la conduction thermique n'a lieu que dans la direction  $(x'x)$ . On applique le *premier principe* entre deux instants  $t$  et  $t + dt$  à un élément de volume cylindrique de section  $S$  et de hauteur  $dx$ .



1. Que vaut la variation d'enthalpie  $d\mathcal{H}$  ?
2. Quel est le flux de chaleur traversant la surface du cylindre ?
3. Dédire des questions précédentes l'équation de la chaleur.

## Exercice 170. Équation de la chaleur dans une résistance

Soit une résistance électrique dont les caractéristiques thermiques sont celles décrites dans l'exercice précédent.

Cette résistance est parcourue par un courant électrique caractérisé par le vecteur densité de courant électrique  $\vec{j}$  (cf. *Mini Interros Sup Électrocinétique*).

1. Que vaut la *densité volumique* de puissance électrique  $\frac{d\mathcal{P}}{d\tau}$  si la résistance, de conductivité électrique  $\sigma$ , suit la loi d'Ohm. On exprimera le résultat en fonction de  $\vec{j}$  et de  $\sigma$ .
2. Reprendre le bilan thermique sur l'élément de volume cylindrique, en tenant compte des pertes par effet Joule calculées au 1.
3. En déduire l'équation de la chaleur dans la résistance.

## Exercice 171. Équations tridimensionnelles

Le milieu décrit dans l'exercice 169 est maintenant supposé de géométrie quelconque, donc sa diffusion thermique est *tridimensionnelle*. Le volume  $(\tau)$  de ce milieu est limité par une surface fermée  $(\Sigma)$  dont la normale  $\vec{n}_{\text{ext}}$  est orientée vers l'extérieur.

1. Quelle est la variation d'enthalpie  $d\mathcal{H}$  du volume  $(\tau)$  entre deux instants  $t$  et  $t + dt$  ?
2. Quel est le flux thermique  $\Phi$  à travers la surface  $(\Sigma)$  ? En déduire l'équation *locale* de conservation de la chaleur :

$$\operatorname{div} \vec{j}_q + \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad \text{avec} \quad \operatorname{div} \vec{j} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}.$$

3. Établir l'équation de la chaleur à l'aide du 2.

1. La capacité calorifique  $C$  du cylindre, dont le volume est  $Sdx$ , est  $C = \rho(Sdx)c$ , car  $c$  est la *chaleur massique*. Alors la variation d'enthalpie entre les instants  $t$  et  $t + dt$  s'écrit  $d\mathcal{H} = C dT = \rho(Sdx)c dT$ , avec  $dT = (\partial T/\partial t) dt$  la variation de température du milieu en  $x$ , pendant  $dt$ .

2. La conduction de la chaleur est unidimensionnelle dans la direction  $(x'x)$ . La loi de Fourier donne le vecteur densité de courant thermique:  $\vec{j}_q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \vec{e}_x$ . Le flux thermique *entrant* (algébriquement) en  $x$  est  $\vec{j}_q(x, t) \cdot S\vec{e}_x$  et en  $x + dx$ :  $\vec{j}_q(x + dx) \cdot S(-\vec{e}_x)$  (l'hypothèse de flux entrant dans le cylindre justifie le signe  $-$ ). La variation du flux thermique est:

$$d\Phi = (j_q(x, t) - j_q(x + dx, t)) S = -\frac{\partial j_q}{\partial x} S dx = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} S dx.$$

3. Le premier principe s'écrit  $d\mathcal{H} = \delta Q = d\Phi dt$ , donc à l'aide du 1. et 2., et en simplifiant par  $(Sdx)dt$ , on aboutit à l'équation de la chaleur.

1. La densité volumique de puissance électrique dissipée par *effet Joule* dans la résistance s'écrit  $d\mathcal{P}/d\tau = \vec{j} \cdot \vec{E}$ , où  $\vec{E}$  est le champ électrique dans la résistance. Si la résistance suit la loi d'Ohm, le vecteur  $\vec{j}$  est relié au champ électrique par la relation  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ , donc  $d\mathcal{P}/d\tau = j^2/\sigma$ .

2. La variation d'enthalpie  $d\mathcal{H}$  calculée en 1., exercice 169, reste valable ici. En revanche, la quantité de chaleur *reçue* par le cylindre doit maintenant tenir compte de l'apport de chaleur par effet Joule. Pendant  $dt$ , on a:

$$\delta Q = d\Phi dt + \frac{d\mathcal{P}}{d\tau} (Sdx) dt = \left( \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{j^2}{\sigma} \right) (Sdx) dt,$$

car  $j^2/\sigma$  est une *densité volumique de puissance*.

3. La simplification par  $(Sdx)dt$  donne l'équation de la diffusion thermique dans la résistance:  $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{j^2}{\sigma}$ .

La démarche de cet exercice est identique à celle de l'exercice 169.

1. Pour un élément de volume  $d\tau$ , la variation  $d^2\mathcal{H}$  d'enthalpie s'écrit:

$$d^2\mathcal{H} = (\rho c d\tau) \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) dt \Rightarrow d\mathcal{H} = \iiint_{\tau} \rho c \frac{\partial T}{\partial t}(\vec{r}, t) d\tau dt.$$

2. On utilise le théorème de Green-Ostrogradsky pour exprimer le flux  $\Phi$ :

$$\Phi = - \oint_{(\Sigma)} \vec{j}_q \cdot d\vec{S} = - \iiint_{\tau} \operatorname{div} \vec{j}_q d\tau.$$

le signe  $-$  traduit que  $\Phi$  est le flux *sortant* de  $(\Sigma)$ . En écrivant le premier principe, on a  $d\mathcal{H} = \delta Q = \Phi dt$ , i.e.:

$$\iiint_{\tau} \rho c \frac{\partial T}{\partial t}(\vec{r}, t) d\tau dt = - \iiint_{\tau} \operatorname{div} \vec{j}_q d\tau dt, \quad \forall(\tau) \Rightarrow \operatorname{div} \vec{j}_q + \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = 0.$$

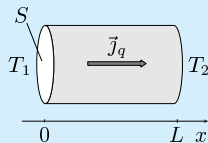
3. En introduisant dans la relation locale précédente la loi de Fourier:  $\vec{j}_q = -\kappa \overrightarrow{\operatorname{grad}} T$ , on obtient  $\operatorname{div}(-\kappa \overrightarrow{\operatorname{grad}} T) = -\kappa \Delta T = -\rho c \partial T/\partial t$ .

# Exercices

## Exercice 172. Étude du régime stationnaire

On considère une tige métallique cylindrique, de section  $S$ , de longueur  $L$  et de conductivité thermique  $\kappa$ , dans laquelle circule un courant thermique stationnaire  $\vec{j}_q = j_q(x)\vec{e}_x$ . De plus, la température aux extrémités de la tige est :

$$T(x=0) = T_1 \quad \text{et} \quad T(x=L) = T_2 < T_1.$$



1. Déterminer la loi donnant la température  $T = T(x)$  sans redémontrer l'équation de la chaleur.
2. Caractériser le vecteur densité de courant thermique  $\vec{j}_q$ .
3. Tracer les variations de la température et du module du vecteur  $\vec{j}_q$ , en fonction de l'abscisse  $x$  dans la tige.

## Exercice 173. Résistance thermique

Cet exercice poursuit l'étude de la tige décrite dans l'exercice précédent. Le régime de diffusion thermique est toujours stationnaire.

1. Quel est le flux thermique  $\Phi$ , à travers une section droite de la tige située à l'abscisse  $x$ .
2. Rappeler la définition de la résistance thermique  $R_{th}$  d'un conducteur thermique. En déduire la valeur de la résistance thermique de la tige en fonction de ses caractéristiques.
3. On soude deux tiges identiques à la précédente. Quelle est la résistance thermique du système ainsi formé? Peut-on généraliser le résultat au cas de deux tiges de conductivité thermique  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$ , et de résistance thermique  $R_{th1}$  et  $R_{th2}$  différentes.

## Exercice 174. Conduction et convection thermique

La tige de rayon  $R$ , décrite dans l'exercice 172, présente au niveau de sa surface latérale et de sa section d'abscisse  $L$  (qui sont en contact avec un milieu de température  $T_2$ ) des pertes thermiques, par unité de temps et de surface, égales à  $h(T(x) - T_2)$ , où  $T(x)$  désigne la température du point de la surface considérée, et  $h$  une constante.

On suppose qu'à l'intérieur de la tige, le gradient radial de température est suffisamment faible pour considérer que dans la section droite d'abscisse  $x$ , la température  $T(x)$  est uniforme.

1. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par  $T(x)$ .
2. Donner la forme de la répartition de température  $T(x)$  au sein de la tige et exprimer les conditions aux limites associées.

1. Pour cette diffusion thermique *unidimensionnelle*

(suivant  $(x'x)$ ):

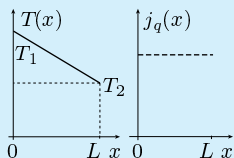
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

Or  $\partial T / \partial t = 0$  en régime *stationnaire*, donc :

$$\frac{\kappa}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\kappa}{\rho c} \frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \Leftrightarrow \frac{d^2 T}{dx^2} = 0$$

$$\Rightarrow T(x) = Ax + B.$$

Comme toujours les constantes  $A$  et  $B$  sont déterminées par les conditions aux limites :  $T(0) = B = T_1$  et  $T(L) = AL + T_1 = T_2 \Rightarrow A = (T_2 - T_1) / L$ .



2. Le vecteur  $\vec{j}_q$ , donné par la loi de Fourier, ne dépend pas de l'abscisse  $x$  dans la tige :  $\vec{j}_q = \kappa \frac{T_1 - T_2}{L} \vec{e}_x$ .

1. Le vecteur  $\vec{j}_q$  est indépendant de l'abscisse  $x$ , donc le flux thermique aussi. On a :  $\Phi = j_q S = \kappa S (T_1 - T_2) / L$ .
2. L'analogie électrique permet de définir la résistance thermique :

$$R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi} \Rightarrow R_{th} = \frac{L}{\kappa S}.$$

3. En négligeant les effets dus à la soudure, on peut supposer que la tige résultante, de longueur  $2L$ , est toujours de conductivité thermique  $\kappa$ . Le résultat du 2. donne la résistance thermique  $R'_{th} = 2L / \kappa S = 2R_{th}$  correspondant à l'analogue d'une *association série* de deux résistances de valeur  $R_{th}$ . L'association série de résistances thermiques est généralisable. En régime stationnaire, le flux thermique  $\Phi$  est conservé au niveau de la jonction soudée, donc en notant  $T_j$  la température de la jonction, on a :

$$T_1 - T_2 = (T_1 - T_j) + (T_j - T_2) = R_{th1} \Phi + R_{th2} \Phi.$$

Or  $T_1 - T_2 = R'_{th} \Phi$ , donc finalement :  $R'_{th} = R_{th1} + R_{th2}$ .

1. Établissons le bilan énergétique, en régime stationnaire, pour une « tranche » de tige comprise entre  $x$  et  $x + dx$  :  $\delta Q_{entrant} = \delta Q_{sortant}$ , avec  $\delta Q_{entrant} = \vec{j}_q(x) \cdot S \vec{e}_x$  et, en tenant compte des pertes thermiques,  $\delta Q_{sortant} = \vec{j}_q(x + dx) \cdot S \vec{e}_x + h(T(x) - T_2)(2\pi R dx)$ , car l'aire de l'élément de surface latérale est  $2\pi R dx$ . Donc en limitant notre développement de  $j_q(x + dx) - j_q(x)$  au premier ordre en  $dx$ , et en notant que  $S = \pi R^2$  :

$$\frac{dj_q}{dx} (S dx) + h(T - T_2)(2\pi R dx) = 0 \Leftrightarrow \frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{2h}{\kappa R} (T - T_2) = 0 \text{ car } j_q = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

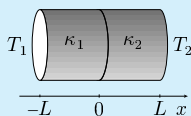
2. En posant  $\delta = \sqrt{\kappa R / 2h}$ , on a  $T(x) = T_2 + A \operatorname{ch} \frac{x}{\delta} + B \operatorname{sh} \frac{x}{\delta}$ , qui est la solution générale de l'équation différentielle précédente.

Les conditions aux limites associées à cette équation sont les suivantes : en  $x = 0$  :  $T = T_1$ , ce qui impose  $A = T_1 - T_2$  ; en  $x = L$  : le flux thermique est continu :  $j_q(L) \pi R^2 = -\kappa (dT/dx)(L) \pi R^2 = h(T(L) - T_2) \pi R^2$ .

# Exercices

## Exercice 175. Étude d'une jonction thermique

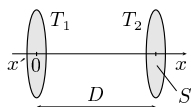
Soient deux barreaux cylindriques (1) et (2), de longueur  $L$ , de section  $S$  et de conductivité thermique respective  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  (figure ci-contre). On met à  $t = 0$  les extrémités des barreaux en contact. On forme ainsi une jonction thermique en  $x = 0$ . On impose les températures suivantes au niveau des extrémités des barreaux :  $T(x = -L) = T_1$  et  $T(x = L) = T_2 < T_1$ .



1. La diffusion est supposée stationnaire. Le gradient de température et le flux thermique sont-ils définis au niveau de la jonction ?
2. Déterminer en régime stationnaire, la température de la jonction.

## Exercice 176. Isolateur thermique

Un isolateur thermique est constitué de deux armatures métalliques de surface  $S$ , en regard, et séparées d'une distance  $D$ . Les températures de ces deux armatures sont maintenues aux valeurs  $T_1$  et  $T_2 < T_1$  (figure ci-contre).



Le milieu interarmature dans lequel prend naissance le courant thermique stationnaire dans la direction  $(x'x)$ , est caractérisé par une conductivité thermique  $\kappa(x) = \lambda/T(x)$ , où  $T(x)$  est la température dans la section droite d'abscisse  $x$ , et  $\lambda$  une constante.

Déterminer la température  $T(x)$  dans une section droite d'abscisse  $x$  de l'espace interarmature  $0 \leq x \leq D$ .

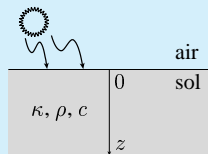
## Exercice 177. Régime sinusoïdal; « onde » thermique

Le sous-sol est considéré comme un milieu homogène, semi-infini dans la direction  $(z'z)$ , de conductivité thermique  $\kappa_s$ , de masse volumique  $\rho$  et de chaleur massique  $c$ .

La température  $T_s$  de sa surface est soumise à des variations sinusoïdales :

$$T_s - T_0 = \theta_s(t) = \theta_0 \cos \omega t.$$

Soit  $\theta(z, t)$  la solution sinusoïdale permanente, représentée en notation complexe par  $\theta(z, t)$ . Démontrer que  $\theta(z, t)$  est donnée par  $\theta(z, t) = A e^{i\omega t} e^{-(1+i)z/\delta}$ . Exprimer  $A$  et  $\delta$  en fonction des grandeurs introduites ci-dessus et en déduire l'expression de  $\theta(z, t)$ .



1. La diffusion est *stationnaire unidimensionnelle*, donc  $d^2T/dx^2 = 0$  et le flux thermique à travers une section droite de barreau est conservé.

Alors pour le barreau ( $i$ ) ( $i = 1, 2$ ):  $T(x) = A_i x + T(x=0)$ , donc le gradient de température  $dT/dx = A_i$  est constant dans chacun des barreaux.

Les constantes  $A_1$  et  $A_2$  sont déterminées par les conditions aux limites :

$$A_1 = \left( \frac{dT}{dx} \right)_{(1)} = -\frac{T_1 - T(0)}{L} \quad \text{et} \quad A_2 = \left( \frac{dT}{dx} \right)_{(2)} = \frac{T_2 - T(0)}{L}.$$

Alors le gradient de température n'est pas défini au niveau de la jonction.

Le flux thermique est conservé, donc il est défini au niveau de la section de la jonction et  $\Phi_{(1)} = \Phi_{(2)}$ , où  $\Phi_{(i)}$  est le flux dans le barreau ( $i$ ).

2. D'après le 1. :  $\Phi_{(1)} = -\kappa_1 A_1 S = -\kappa_2 A_2 S = \Phi_{(2)}$ , ce qui permet de trouver

$$\text{la valeur de } T(0) : T(0) = \frac{\kappa_1 T_1 + \kappa_2 T_2}{\kappa_1 + \kappa_2}.$$

En régime stationnaire, le flux thermique  $\Phi(x)$  à travers une section droite d'abscisse  $x$  ( $0 \leq x \leq D$ ) et de surface  $S$  est conservé, donc :

$$\forall x, \quad \Phi(x) = \Phi(x + dx), \quad \text{avec } \Phi(x) = j_q(x)S.$$

L'aire  $S$  de la section étant constante, on obtient :

$$\forall x, \quad j_q(x) = j_q(x + dx) \Rightarrow \frac{dj_q}{dx} = 0, \quad \text{i.e.} \quad \frac{d}{dx} \left( -\kappa(x) \frac{dT}{dx} \right) = 0 \Rightarrow -\frac{\lambda}{T} \frac{dT}{dx} = A$$

où  $A$  est une constante d'intégration.

L'équation différentielle précédente est à variables séparables :

$$\frac{dT}{T} = -\frac{A}{\lambda} dx \Rightarrow \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} = -\frac{A}{\lambda} \int_0^x dx \Leftrightarrow \ln \frac{T(x)}{T_1} = -\frac{A}{\lambda} x.$$

Pour déterminer la constante  $A$ , on écrit que  $T(D) = T_2$ . On trouve :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{A}{\lambda} D, \quad \text{soit :} \quad A = -\frac{\lambda}{D} \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow T(x) = T_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{-x/D}.$$

En régime sinusoidal forcé (de pulsation  $\omega$ ), on cherche une solution de l'équation de diffusion thermique dans le sous-sol, sous la forme :

$$\theta(z, t) = \Re(\boldsymbol{\theta}(z, t)) = \Re(\boldsymbol{\theta}_0(z) e^{i\omega t}),$$

où  $\boldsymbol{\theta}_0(z)$  est l'amplitude complexe de la solution dans le sous-espace  $z > 0$ .

En posant  $D_q = \kappa/\rho c$ , la linéarité de l'équation de diffusion donne :

$$\frac{\partial \boldsymbol{\theta}}{\partial t} = D_q \frac{\partial^2 \boldsymbol{\theta}}{\partial z^2} \Rightarrow i\omega \boldsymbol{\theta}_0(z) e^{i\omega t} = D_q \frac{d^2 \boldsymbol{\theta}_0}{dz^2} e^{i\omega t} \Leftrightarrow \frac{d^2 \boldsymbol{\theta}_0}{dz^2} - i \frac{\omega}{D_q} \boldsymbol{\theta}_0 = 0.$$

En notant que  $i\omega/D_q = (1+i)^2 \omega/2D_q$ , on a l'amplitude complexe suivante :

$$\boldsymbol{\theta}_0(z) = A e^{-(1+i)z/\delta} + B e^{(1+i)z/\delta}, \quad \text{avec } \delta = \sqrt{2D_q/\omega}.$$

Cette solution ne peut diverger pour  $z \rightarrow +\infty$ , ce qui impose  $B = 0$ . La

condition aux limites au niveau de l'interface avec l'air en  $z = 0$ , s'écrit :

$\boldsymbol{\theta}_0(z=0) e^{i\omega t} = \boldsymbol{\theta}_s(t) = \theta_0 e^{i\omega t}$ . Cette condition impose  $A = \theta_0$ , donc :

$$\theta(z) = \Re(\theta_0 e^{i\omega t} e^{-(1+i)z/\delta}) = \theta_0 e^{-z/\delta} \cos(\omega t - z/\delta).$$

## 11. Rayonnement thermique

### Le corps noir

Un *corps noir* est un corps capable d'absorber intégralement tout rayonnement incident quelle que soit sa fréquence (ou ce qui est équivalent, quelle que soit sa longueur d'onde).

*Exemple* Un corps sur lequel est déposé du *noir de fumée* est une bonne approximation de corps noir dans le domaine spectral du visible :

$$0,4 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,8 \mu\text{m}.$$

### Loi de Planck

- On définit la densité volumique d'énergie interne *spectrale*  $u_\nu$  à partir de la densité volumique d'énergie interne  $u = dU/d\tau$ . La densité volumique d'énergie interne d'un rayonnement en équilibre thermique à la température  $T$ , et dont la fréquence  $\nu$  est comprise entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$ , est :

$$du = u_\nu(\nu, T) d\nu$$

- La *loi de Planck* donne la densité volumique spectrale  $u_\nu$  d'un rayonnement à l'intérieur d'une cavité en équilibre thermique à la température  $T$  :

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

$h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s est la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière dans le vide et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

### Loi du déplacement de Wien

- Par commodité, le rayonnement d'un corps est souvent étudié en fonction de sa longueur d'onde  $\lambda$ , plutôt qu'en fonction de sa fréquence  $\nu$  :

$$du = u_\nu(\nu, T) d\nu = -u_\lambda(\lambda, T) d\lambda,$$

le signe  $-$  exprimant que les variations de la longueur d'onde  $\lambda$  sont opposées à celles de la fréquence  $\nu = c/\lambda$ .

- Wien a observé expérimentalement que la densité volumique d'énergie interne spectrale  $u_\lambda$ , d'un rayonnement à l'équilibre thermique, présente un *maximum* pour une longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  telle que :

$$\lambda_{\max} T = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

- La relation précédente exprime la *loi du déplacement de Wien*. Cette loi peut être obtenue quantitativement à l'aide de la loi de Planck. Elle traduit le *décalage* des longueurs d'onde du rayonnement étudié en fonction du changement de la température d'équilibre thermique.



## Loi de Stefan-Boltzmann

- L'émittance  $M$  d'un corps est définie à partir du flux  $d\Phi$  du rayonnement émis par ce corps, à travers un élément de surface d'aire  $dS$  :

$$M = \frac{d\Phi}{dS}$$

- L'émittance d'un corps noir de température  $T$  est donnée par la loi de Stefan-Boltzmann :

$$M = \sigma T^4$$

avec  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$  la constante de Stefan relative à l'émittance.

- La loi de Stefan-Boltzmann peut également être exprimée pour la densité volumique d'énergie interne d'un corps noir en équilibre thermique à la température  $T$  :

$$u(T) = \frac{d\mathcal{U}}{d\tau} = \sigma_0 T^4$$

avec  $\sigma_0 = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-4}$  la constante de Stefan relative à la densité volumique d'énergie interne.

## Pression de radiation et gaz de photons

- En utilisant l'aspect corpusculaire de tout rayonnement, on peut modéliser un rayonnement en équilibre thermique dans une enceinte de volume  $V$ , par un gaz de photons.

*Exemple* Un rayon lumineux piégé dans une boîte aux parois internes totalement réfléchissantes constitue un gaz de photons placé dans une enceinte de volume  $V$ .

- La force exercée par ce rayonnement de fréquence  $\nu$  sur les parois de l'enceinte est obtenue à partir de la pression de ce gaz de photons. Cette pression est appelée *pression de radiation* et vaut :

$$P = \frac{u}{3} = \frac{\mathcal{U}}{3V}$$

avec  $u = \frac{\mathcal{U}}{V}$  la densité volumique d'énergie interne.

- L'équation d'état du rayonnement est obtenue à l'aide de la loi de Stefan-Boltzmann :  $u = \sigma_0 T^4 \Rightarrow$

$$P = \frac{\sigma_0}{3} T^4$$

- L'énergie interne de ce gaz de photons est :

$$\mathcal{U}(T, V) = uV = \sigma_0 T^4 V$$

# Exercices

## Exercice 178. *Vrai ou faux : le rayonnement*

1. Le coefficient d'absorption d'un corps noir est égal à l'unité.
2. Le rayonnement du corps noir est *monochromatique*, i.e. son spectre d'émission ne comporte qu'une seule fréquence.
3. Un rayonnement émis par un laser peut être qualifié de *rayonnement thermique*.
4. Le traitement d'un gaz de photons est identique à celui d'un gaz parfait monoatomique, en identifiant la vitesse moyenne des atomes du gaz parfait à la célérité  $c$  de la lumière.

## Exercice 179. *Vrai ou faux : les lois du rayonnement*

1. Les densités volumiques d'énergie interne spectrale  $u_\nu$  et  $u_\lambda$  s'expriment en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-4}$  dans le système S.I.
2. Si  $\nu_{\max}$  représente la fréquence maximale du rayonnement émis par un corps noir de température  $T$ , la loi du déplacement de Wien s'exprime de la façon suivante :  $cT/\nu_{\max} = 2898 \mu\text{m}\cdot\text{K}$ .
3. Soit un corps noir de température  $T$  placé dans une enceinte de température  $T_0$  et soumis à un rayonnement. Ce rayonnement est en équilibre avec l'enceinte, donc la puissance absorbée par le corps noir est proportionnelle à  $\sigma T_0^4$ .

## Exercice 180. *Vrai ou faux : la notion d'émittance*

1. Une émittance s'exprime en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  dans le système d'unités S.I.
2. L'émittance d'un corps noir est fonction de la température et de la fréquence.
3. L'émittance d'un corps réel (par opposition au corps noir) est toujours inférieure à l'émittance d'un corps noir placé dans les mêmes conditions thermiques.
4. L'émittance d'un corps noir dont la surface n'est pas convexe est inférieure à l'émittance d'un corps noir dont la surface est convexe, en supposant que les deux corps ont la même température.

1. *Vrai*. Un corps noir parfait absorbe *intégralement* tout rayonnement qui l'atteint (*cf. définition*). Donc son coefficient d'absorption est égal à un.
2. *Faux*. Le spectre d'émission d'un corps noir est continu sur l'ensemble du domaine spectral et la loi de Planck donne l'importance relative de chacune des fréquences ( $\nu \in [0, +\infty[$ ), à une température  $T$  donnée.
3. *Faux*. Un rayonnement thermique est un rayonnement *spontané* de la matière, alors que le rayonnement laser est un rayonnement *induit*. Le rayonnement laser ne suit donc pas les lois du rayonnement thermique.
4. *Vrai*. Dans le modèle du gaz parfait monoatomique, on néglige la taille des atomes et leur interaction mutuelle. Ces hypothèses sont également applicables au gaz de photon. Il faut cependant différencier la dynamique des atomes d'un gaz parfait monoatomique de la dynamique des photons, ces derniers étant sans masse et de vitesse uniforme égale à  $c$ .

1. *Faux*. Les densités  $u_\nu$  et  $u_\lambda$  s'expriment à l'aide d'unités différentes. En effet, on a  $du = u_\nu d\nu = -u_\lambda d\lambda$ , avec  $u$  qui s'exprime en  $\text{J.m}^{-3}$ , donc  $u_\nu$  s'exprime en  $\text{J.m}^{-3}.\text{Hz}^{-1} = \text{J.m}^{-3}.\text{s}$ , et  $u_\lambda$  en  $\text{J.m}^{-3}.\text{m}^{-1} = \text{J.m}^{-4}$ .
2. *Faux*. La longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  apparaissant dans la loi du déplacement de Wien n'est pas reliée à la fréquence  $\nu_{\max}$  par  $\lambda_{\max} = c/\nu_{\max}$ , car  $\lambda_{\max}$  (resp.  $\nu_{\max}$ ) est la longueur d'onde (resp. la fréquence) pour laquelle  $u_\lambda(\lambda, T)$  (resp.  $u_\nu(\nu, T)$ ) est maximale.
3. *Vrai*. La loi de Stefan-Boltzmann valable pour l'émittance (c'est-à-dire pour l'émission d'un rayonnement) d'un corps noir est également valable pour l'absorbance (i.e. pour l'absorption du rayonnement en équilibre thermique avec l'enceinte). Donc la puissance absorbée par le corps noir est proportionnelle à  $\sigma T_0^4$ , car  $T_0$  est la température de l'enceinte.

1. *Vrai*. Par définition de l'émittance:  $M = d\Phi/dS$ , avec  $\Phi$  le flux thermique qui s'exprime en W. Cette définition nous permet de conclure que  $M$  s'exprime en  $\text{W.m}^{-2}$  dans le système d'unités S.I.
2. *Faux*. L'émittance d'un corps prend en compte toutes les fréquences du spectre avec un « poids » différent pour chacune. Ce « poids » est donné par la loi de Planck et dépend donc de la température.
3. *Vrai*. Un corps noir est un corps idéal tant au niveau de l'absorption qu'au niveau de l'émission de rayonnement. Un corps noir est émetteur maximal, donc son émittance est maximale.
4. *Vrai*. Pour un corps (noir ou non) dont la surface n'est pas convexe, une partie du rayonnement émis en un point de la surface, est réabsorbé en un autre point. Donc l'émittance du corps est diminuée par rapport à celle d'un corps dont la surface serait convexe.

# Exercices

## Exercice 181. *Approfondissement du cours*

1. Donner un exemple de réalisation d'un corps noir sur l'ensemble du domaine spectral. On justifiera la validité de l'approximation faite dans cette réalisation.
2. Exprimer le loi de Planck à l'aide de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement étudié.
3. Dans le modèle du gaz de photons, on calcule la pression de radiation à partir du transfert de quantité de mouvement des photons vers les parois de l'enceinte. Quelle est la quantité de mouvement d'un photon de fréquence  $\nu$ ? Quelle relation existe-t-il entre la quantité de mouvement d'un photon et son énergie  $\mathcal{E}$ ?

## Exercice 182. *Étude de la loi de Planck*

1. Donner la densité volumique d'énergie interne spectrale  $u_\nu$  dans la limite des « basses fréquences » (approximation de Rayleigh-Jeans). On précisera, au préalable, la signification de l'expression « basses fréquences ».
2. Reprendre l'étude précédente dans la limite « hautes fréquences » (approximation de Wien).
3. Tracer la courbe représentative de la densité volumique d'énergie interne spectrale  $u_\nu(\nu, T)$  en fonction de la fréquence  $\nu$ , pour trois températures différentes.

## Exercice 183. *Loi du déplacement de Wien*

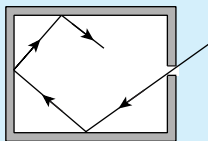
Cet exercice a pour but de démontrer que la loi du déplacement de Wien, obtenue expérimentalement, est une conséquence de la loi théorique de Planck.

1. Rappeler l'expression de la densité volumique d'énergie interne spectrale  $u_\lambda(\lambda, T)$  en longueur d'onde.
2. Exprimer l'équation définissant la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  apparaissant dans la loi expérimentale de Wien, en fonction de la variable adimensionnée

$$x = \frac{hc}{\lambda_{\max} k_B T}.$$

3. Résoudre numériquement cette équation, et retrouver la loi formulée par Wien.

1. Un corps noir peut approximativement être réalisé à l'aide d'une enceinte dont les parois intérieures sont absorbantes. En effet, si l'on perce une ouverture de petite taille sur cette enceinte, tout rayonnement y pénétrant, finira, après plusieurs réflexions, par être totalement absorbé par les parois (cf. figure).



2. On sait que  $du = u_\nu(\nu, T) d\nu = -u_\lambda(\lambda, T) d\lambda$  alors :

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{c}{\lambda^2} u_\nu\left(\frac{c}{\lambda}, T\right) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}.$$

3. La quantité de mouvement d'un photon s'écrit :  $p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$ , et sa masse étant nulle :  $\mathcal{E} = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} = pc$ .

1. La loi de Planck s'écrit :  $u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$ . On qualifie de

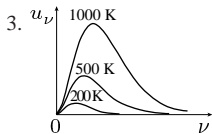
« basses fréquences » (resp. « hautes fréquences »), les fréquences pour lesquelles  $h\nu \ll k_B T$  (resp.  $h\nu \gg k_B T$ ). On voit donc que la notion de basses ou hautes fréquences dépend fortement de la température.

$$\begin{aligned} h\nu \ll k_B T &\Rightarrow \exp(h\nu/k_B T) \simeq 1 + h\nu/k_B T \\ &\Rightarrow u_\nu(\nu, T) \simeq \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2. \end{aligned}$$

1. Aux « hautes fréquences » :

$$h\nu \gg k_B T \Rightarrow \exp(h\nu/k_B T) \gg 1$$

$$\Rightarrow u_\nu(\nu, T) \simeq \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right).$$



1. La loi de Planck exprimée en longueur d'onde s'écrit (cf. 1., exercice 181) :

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}.$$

2.  $\lambda_{\max}$  est la longueur d'onde pour laquelle  $u_\lambda(\lambda, T)$  est maximale, soit :

$$\left(\frac{\partial u_\lambda}{\partial \lambda}\right)_T(\lambda_{\max}, T) = 0 \Leftrightarrow -5 + \frac{hc}{\lambda_{\max} k_B T} \frac{\exp(hc/\lambda_{\max} k_B T)}{\exp(hc/\lambda_{\max} k_B T) - 1} = 0.$$

En posant  $x = hc/\lambda_{\max} k_B T$ , l'équation précédente prend la forme suivante :

$$-5 + x \frac{e^x}{e^x - 1} = 0 \Leftrightarrow 5(e^x - 1) - x e^x = 0.$$

3. La résolution numérique de cette dernière équation (par dichotomie) permet de retrouver la loi du déplacement de Wien :

$$x = 4,9651 \Leftrightarrow \frac{hc}{\lambda_{\max} k_B T} = 4,9651 \Leftrightarrow \lambda_{\max} T = 2898 \mu\text{m.K.}$$

# Exercices

## Exercice 184. Loi de Stefan-Boltzmann (1)

On considère un corps noir de température  $T$ . Ce corps émet un rayonnement avec lequel il est en équilibre thermique.

1. Rappeler la forme de la densité spectrale  $u_\nu(\nu, T)$  donnée par la loi de Planck.
2. Quelle est alors la densité volumique d'énergie interne  $u$  du rayonnement ?
3. Donner l'expression de la constante de Stefan  $\sigma_0$ , et conclure.

On rappelle que : 
$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}.$$

## Exercice 185. Loi de Stefan-Boltzmann (2)

On désire obtenir la loi de Stefan-Boltzmann relative à l'émittance  $M$  d'un corps noir à partir de la loi de Stefan-Boltzmann relative à  $u$ , démontrée dans l'exercice précédent.

1. Rappeler la définition de l'émittance  $M$  d'un corps.
2. On considère un élément de surface  $dS$  de corps noir. Quelle est l'énergie émise par cet élément de surface pendant  $dt$ , dans l'angle solide  $d\Omega$ , centré sur la direction faisant un angle  $\theta$  avec la normale  $\vec{n}_{\text{ext}}$  à  $dS$  ?
3. Dédire de la question précédente que pour un corps noir :

$$M = \frac{uc}{4} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\sigma_0 c}{4}.$$

## Exercice 186. Luminance et loi de Lambert

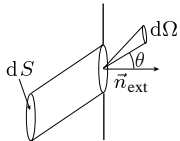
On définit la *luminance*  $L$  d'un corps de la façon suivante : l'énergie  $d^2\Phi$  rayonnée par un élément de surface  $dS$  du corps, dans l'angle solide  $d\Omega$  centré sur la direction faisant un angle  $\theta$  avec la normale à  $dS$ , s'écrit :  $d^2\Phi = L(\theta, T) \cos\theta dS d\Omega$ .

On dit d'un corps qu'il suit la loi de Lambert, si sa luminance  $L$  ne dépend pas de l'angle  $\theta$  (exemple : matériau isolant).

1. Quelle relation simple existe-t-il entre l'émittance  $M$  et la luminance  $L$  d'un corps qui suit la loi de Lambert ?
2. Comment peut-on définir la *luminance spectrale*  $L_\nu(\nu, \theta, T)$  ? Écrire la relation entre la luminance spectrale et l'émittance spectrale d'un corps qui suit la loi de Lambert.

- La loi de Planck donne :  $u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$ .
- Considérons la partie du spectre du rayonnement du corps noir, dont la fréquence est comprise entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$  : la densité volumique d'énergie interne associée à cette bande de fréquence est  $du = u_\nu(\nu, T) d\nu$ . Pour obtenir la densité volumique d'énergie interne  $u$  du rayonnement, donc de tout le spectre, il faut sommer sur toutes les fréquences :
 
$$u = \int_0^{+\infty} u_\nu(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$
 en posant  $x = h\nu/k_B T$ .
- En utilisant l'intégrale donnée dans l'énoncé :
 
$$u = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{(hc)^3} T^4 = \sigma_0 T^4, \quad \text{avec : } \sigma_0 = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{(hc)^3} \text{ la constante de Stefan.}$$

- L'émittance  $M$  d'un corps est la puissance qu'il rayonne par unité de surface, donc  $M = d\Phi/dS$ .
- Les photons émis par l'élément de surface  $dS$  dans la direction repérée par l'angle  $\theta$ , pendant la durée  $dt$ , sont contenus dans le cylindre de base  $dS$  et de hauteur  $c dt \cos \theta$  (figure ci-contre).



En notant  $u$  la densité volumique d'énergie interne, l'énergie émise par  $dS$  pendant  $dt$  vaut  $u(c dt \cos \theta)dS$ . On en déduit que la proportion  $d\mathcal{E}$  de cette énergie, contenue dans l'angle solide  $d\Omega$  centré sur la direction repérée par  $\theta$ , est donnée par :

$$d\mathcal{E}(\theta) = u \times (c dt \cos \theta) \times dS \times d\Omega/4\pi, \quad \text{avec } d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta.$$

- On déduit du 2. la puissance  $d\Phi$  émise par  $dS$ , et donc l'émittance  $M$  :

$$d\Phi = \int_0^{\pi/2} \frac{d\mathcal{E}}{dt}(\theta) = \frac{uc}{2} \int_0^{\pi/2} \cos \theta d(-\cos \theta) dS \Rightarrow M = \frac{uc}{4} \text{ et } \sigma = \frac{\sigma_0 c}{4}.$$

- Pour un corps qui suit la loi de Lambert :  $L(\theta, T) = L(T)$  et  $d^2\Phi = L(T) \cos \theta dS d\Omega$ , avec  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ .

Alors en intégrant sur toutes les valeurs de  $\theta$  possibles :

$$d\Phi = \int_0^{\pi/2} d^2\Phi = 2\pi L(T) dS \int_0^{\pi/2} \cos \theta d(-\cos \theta) = \pi L(T) dS,$$

et en comparant avec la définition de l'émittance  $d\Phi = M dS$ , on obtient  $M = \pi L$  pour un corps qui suit la loi de Lambert.

- En reprenant la définition de la luminance et en imposant que la fréquence du rayonnement soit comprise entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$ , on obtient l'énergie  $d^3\Phi$  rayonnée par  $dS$  dans  $d\Omega$  :  $d^3\Phi = L_\nu(\nu, \theta, T) \cos \theta dS d\Omega d\nu$ , définissant la luminance spectrale  $L_\nu$ .

Pour un corps qui suit la loi de Lambert, on aboutit à  $M_\nu = \pi L_\nu$  en sommant sur l'angle solide  $d\Omega$ , et sur toutes les fréquences  $\nu$  du spectre.

# Exercices

## Exercice 187. *Pression de radiation*

On considère un gaz de photons en équilibre thermique dans une enceinte de volume  $V_0$ , thermostatée à la température  $T_0 = 300 \text{ K}$ .

1. Rappeler l'expression de l'équation d'état de ce gaz de photons. Quelle particularité présente cette équation d'état?
2. Calculer la valeur de la pression de radiation s'exerçant sur les parois de l'enceinte.
3. On chauffe l'enceinte jusqu'à la température  $T_1 = 10 T_0$ . Donner l'expression et la valeur de la nouvelle pression de radiation  $P_1$ .  
On rappelle la valeur de la constante de Stefan relative à la densité volumique d'énergie interne :  $\sigma_0 = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-4}$ .

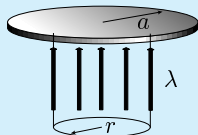
## Exercice 188. *Thermodynamique d'un gaz de photons*

Le but de cet exercice est de démontrer quelques résultats relatifs à la thermodynamique des gaz de photons.

1. Quelles formes prennent l'énergie interne  $\mathcal{U}$  et l'enthalpie  $\mathcal{H}$  d'un gaz de photons?
2. Dédire de la question précédente les capacités calorifiques à volume constant et à pression constante :  $C_v$  et  $C_p$ .
3. Déterminer la différentielle  $dS$  de l'entropie d'un gaz de photons, et en déduire que la fonction entropie s'écrit :  $S(T, V) = \frac{4\sigma_0}{3} T^3 V$ .

## Exercice 189. *Lévitiation à l'aide d'un faisceau laser*

Un disque en aluminium, de rayon  $a$  et de masse  $m$ , est soumis à un faisceau laser de longueur d'onde  $\lambda$  et de puissance  $\mathcal{P}$ . On suppose qu'il réfléchit totalement le faisceau incident, dont le rayon  $r < a$  est supposé constant.



1. Quelle est le nombre moyen  $n$  de photons par unité de volume du faisceau cylindrique?
2. Déterminer la variation de quantité de mouvement du disque sous l'action d'un photon.
3. À quelle condition le disque est soulevé par le faisceau (phénomène de lévitation)?



1. L'équation d'état d'un gaz de photons s'obtient à partir de la définition *cinétique* de la pression de radiation :  $P = u/3$ , et de la loi de Stefan-Boltzmann :  $u = \sigma_0 T^4$ . Cette équation d'état s'écrit  $P = \frac{\sigma_0}{3} T^4$  et présente la particularité de ne pas faire intervenir le volume de l'enceinte.
2. À la température  $T_0 = 300$  K, on a  $P_0 = \frac{\sigma_0}{3} T_0^4 = 2,04 \cdot 10^{-6}$  Pa. Cette pression est très faible pour des températures usuelles, mais son effet cesse d'être négligeable dans les systèmes à hautes températures (exemple : les étoiles).
3. Après avoir chauffé l'enceinte, l'équilibre thermodynamique s'établit et l'on a  $P_1 = \sigma_0 T_1^4$ , et donc  $P_1 = P_0 \left( \frac{T_1}{T_0} \right)^4 = 10^4 P_0 = 2,04 \cdot 10^{-2}$  Pa.  
On voit donc qu'en multipliant par 10, la température du gaz de photons, on multiplie par  $10^4$  la pression de radiation.

1. La densité volumique d'énergie interne  $u$  est donnée par la loi de Stefan-Boltzmann :  $u = \sigma_0 T^4$ . Cette grandeur est uniforme sur l'ensemble du gaz de photons, donc l'énergie interne s'obtient simplement en multipliant par le volume :  $\mathcal{U} = uV = \sigma_0 T^4 V$ . Quant à l'enthalpie, elle s'obtient à partir de sa définition  $\mathcal{H} = \mathcal{U} + PV$ , en introduisant la pression de radiation  $P = u/3 = \mathcal{U}/(3V)$ , on trouve :  $\mathcal{H} = \frac{4}{3} \mathcal{U} = \frac{4\sigma_0}{3} T^4 V = 4PV$ .
2. Par définition,  $C_v = \left( \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} \right)_V = 4\sigma_0 T^3 V$  et  $C_p = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P = 0$ , car  $\mathcal{H} = 4PV$ .
3. L'identité thermodynamique issue du second principe donne :  

$$dS = \frac{d\mathcal{U}}{T} + \frac{P}{T} dV = 4\sigma_0 T^2 V dT + \frac{4}{3} \sigma_0 T^3 dV = d \left( \frac{4}{3} \sigma_0 T^3 V \right) \Rightarrow S = \frac{4}{3} \sigma_0 T^3 V$$
L'intégration précédente tient compte du troisième principe (ou principe de Nernst) qui stipule que l'entropie est nulle à 0 K.

1. Les photons émis pendant  $\delta t$  sont contenus dans une portion cylindrique du faisceau, de hauteur  $c \delta t$  et de base  $S_0 = \pi r^2$ . La quantité moyenne de photons contenus dans cet élément de volume est  $n \times (c \delta t \pi r^2)$  et l'énergie correspondante vaut  $n \times (c \delta t \pi r^2) \times h\nu = \mathcal{P} \delta t$ . On en déduit le nombre moyen de photons par unité de volume :  $n = \mathcal{P}/(h\nu c \pi r^2)$ .
2. Pour un photon se propageant dans la direction  $\vec{e}_z$  et qui atteint le disque, sa quantité de mouvement, avant et après collision, vaut respectivement  $\vec{p} = \frac{h\nu}{c} \vec{e}_z$  et  $\vec{p}' = -\frac{h\nu}{c} \vec{e}_z$ . La variation de quantité de mouvement  $\delta \vec{p}$  du disque étant l'opposé de celle du photon, on a  $\delta \vec{p} = 2 \frac{h\nu}{c} \vec{e}_z$ .
3. Pendant  $\delta t$ ,  $n \times (c \delta t \pi r^2)$  photons entrent en collision avec le disque, donc d'après le 2.,  $\delta \vec{p} = n \times (c \delta t \pi r^2) \times 2 \frac{h\nu}{c} \vec{e}_z$ . Le disque est alors soumis à la force  $\delta \vec{p}/\delta t = 2n\pi r^2 h\nu \vec{e}_z$ . Pour qu'il se soulève, il faut alors :  

$$2 \frac{\mathcal{P}}{c\pi r^2 h\nu} \times \pi r^2 h\nu > mg \Leftrightarrow \frac{2\mathcal{P}}{c} > mg.$$

# Exercices

## Exercice 190. Rayonnement d'un corps noir

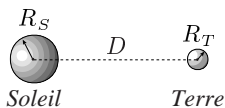
Un corps sphérique de rayon  $R$  est chauffé à l'aide d'un chalumeau. Sa température atteint alors la valeur  $T = 4000$  K. On admet que le comportement de ce corps est identique à celui d'un corps noir.

1. Quelle est, approximativement, la couleur du corps observée par l'expérimentateur chauffant ce dernier ?
2. Quelle est la puissance  $\mathcal{P}$  rayonnée par cette sphère ?

On donne la constante de Stefan relative à l'émittance, et le rayon  $R$  :  
 $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$  et  $R = 1$  cm.

## Exercice 191. Rayonnement solaire

Cet exercice étudie l'absorption du rayonnement solaire par la Terre. On suppose que le Soleil et la Terre sont deux astres sphériques de rayon  $R_S$  et  $R_T$  respectivement, et que leur comportement est assimilable à celui d'un corps noir. On donne : la température à la surface du Soleil :  $T_S = 5600$  K, le rayon de la Terre :  $R_T = 6400$  km, le rayon du Soleil :  $R_S = 7 \cdot 10^5$  km, et la distance moyenne Terre-Soleil :  $D = 1,46 \cdot 10^8$  km.



1. Quelle est la puissance  $\mathcal{P}$  émise par le Soleil ?
2. Quelle fraction de cette puissance est reçue par la Terre ?
3. En déduire la température moyenne  $T_T$  à la surface de la Terre.

## Exercice 192. Vase Dewar

On considère un récipient de surface  $S = 1 \text{ m}^2$ , à double paroi, rempli d'azote liquide à la température  $T_i = 77$  K. La paroi extérieure de ce récipient est en contact avec le milieu ambiant dont la température est  $T_e = 290$  K. On suppose que la double paroi se comporte comme un corps noir.

1. Déterminer les pertes thermiques par rayonnement.  
On admet que ces pertes sont suffisantes pour évaporer une partie de l'azote liquide contenu dans le récipient (il s'évaporerait 1 litre d'azote liquide par heure pour une surface de  $10 \text{ dm}^2$ ).
2. Quel est l'intérêt d'un dépôt d'argent sur les parois du récipient (vase Dewar) ?

1. La longueur d'onde associée à la couleur du corps chauffé est proche de la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  pour laquelle la densité spectrale d'énergie interne est maximale. Cette longueur d'onde est donnée par la loi du déplacement de Wien :  $\lambda_{\max}T = 2898 \mu\text{m}\cdot\text{K}$ . Pour une température de 4000 K, on trouve  $\lambda_{\max} \simeq 725 \text{ nm}$ . Le corps chauffé est donc rouge.
2. Ce corps émet un rayonnement de façon uniforme sur la totalité de sa surface  $S = 4\pi R^2$ , donc la puissance émise s'exprime en fonction de l'émittance du corps :  $\mathcal{P} = MS = 4\pi R^2 M$ . Or si l'on suppose que le comportement de ce corps est identique à celui d'un corps noir, son émittance est donnée par la loi de Stefan-Boltzmann :  $M = \sigma T^4$ , et finalement :

$$\mathcal{P} = 4\pi\sigma R^2 T^4 \simeq 18,25 \text{ kW.}$$

1. En supposant que le Soleil est un corps noir sphérique de surface  $S$  et de température  $T_S$  :  $\mathcal{P} = S\sigma T_S^4 = 4\pi\sigma R_S^2 T_S^4 = 3,43 \cdot 10^{26} \text{ W}$ .
2. Ce rayonnement solaire est émis de façon isotrope dans l'espace, donc dans l'angle solide  $\Omega_{\text{tot}} = 4\pi$ . Donc la fraction  $\mathcal{P}'$  de la puissance  $\mathcal{P}$  rayonnée par le Soleil, qui atteint la Terre est donnée par :  $\mathcal{P}' = \mathcal{P}\Omega_T/4\pi$ , où  $\Omega_T$  est l'angle solide sous lequel on voit la Terre depuis le Soleil. On a  $\Omega_T = S_T/D^2$ , en notant  $S_T$  la surface de la Terre vue depuis le Soleil. Cette surface est celle d'un disque de rayon  $R_T$ , donc finalement :

$$\mathcal{P}' = \mathcal{P} \frac{\pi R_T^2}{4\pi D^2} = \mathcal{P} \frac{R_T^2}{4D^2} = 1,65 \cdot 10^{17} \text{ W.}$$

3. La Terre réémet toute la puissance absorbée :  $\mathcal{P}' = 4\pi R_T^2 \sigma T_T^4$ , donc  $T_T = T_S \sqrt{R_S/2D} \simeq 274 \text{ K}$ . Cette faible valeur est due au fait qu'une partie du rayonnement solaire est absorbée par l'atmosphère (effet de serre).

1. Les pertes thermiques proviennent de l'absorption d'un rayonnement thermique par la paroi externe. Il faut également tenir compte de l'émission d'un rayonnement thermique par la paroi interne. En supposant que la double paroi se comporte comme un corps noir, on peut utiliser la loi de Stefan-Boltzmann pour l'émission et pour l'absorption de rayonnement. La paroi externe absorbe la puissance  $\mathcal{P}_e = S\sigma T_e^4$ , et la paroi interne rayonne la puissance  $\mathcal{P}_i = S\sigma T_i^4$ , donc les pertes thermiques s'écrivent :

$$\mathcal{P}_{\text{pertes}} = \mathcal{P}_e - \mathcal{P}_i = S\sigma(T_e^4 - T_i^4) \simeq 0,4 \text{ kW.}$$

2. Les pertes thermiques par rayonnement sont importantes et contribuent à vaporiser l'azote liquide. Pour minimiser ces pertes, on réalise un dépôt d'argent sur la double paroi. L'effet de ce dépôt est de réfléchir le rayonnement thermique, ce qui diminue d'un facteur 100 les pertes précédentes.

## 12. Les gaz réels

Lorsque la pression d'un gaz augmente (ou ce qui est équivalent, pour un volume donné, lorsque la densité particulaire augmente), le modèle du gaz parfait ne permet plus de décrire le comportement du gaz : les interactions entre les particules le constituant ne sont plus négligeables.

### Étude isotherme des gaz réels

Les propriétés thermoélastiques (compressibilité et dilatation) des gaz réels sont obtenues expérimentalement par la mesure des variations des paramètres d'état pression  $P$ , volume molaire  $V_m$ , et température  $T$ . L'étude isotherme de l'évolution de la pression et du volume molaire permet de tracer deux réseaux d'isothermes permettant de caractériser le gaz réel :

- *Isothermes d'Andrews*: c'est l'ensemble des courbes isothermes  $P = P(V_m)$  en coordonnées de Clapeyron  $(P, V_m)$ .

*Exemple* Les isothermes d'Andrews d'un gaz parfait sont le réseau d'hyperboles  $PV_m = C^{\text{te}}$ .

- *Isothermes d'Amagat*: c'est l'ensemble des courbes isothermes  $PV_m = f(P)$ . On appelle diagramme d'Amagat, un diagramme pour lequel les coordonnées sont  $y = PV_m$  et  $x = P$ .

*Exemple* Les isothermes d'Amagat d'un gaz parfait sont le réseau d'horizontales  $PV_m = C^{\text{te}}$ .

### Équation d'état

- L'équation d'état d'un gaz réel peut provenir soit d'une analyse *microscopique* des interactions entre particules (cf. chapitre 2), soit d'une analyse expérimentale : l'équation est *empirique* et reflète les mesures expérimentales.

*Exemple* Le gaz de Van Der Waals est un gaz réel dont l'équation d'état s'écrit :

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

Cette équation, issue de la théorie cinétique, prend en compte les interactions attractives et répulsives entre les molécules.

- L'étude des isothermes d'Andrews et d'Amagat mettent en évidence une propriété importante des gaz réels : pour toute température, lorsque la pression tend vers 0, la quantité  $\frac{PV_m}{RT}$  tend vers 1. Le comportement d'un gaz réel aux faibles pressions tend vers celui du gaz parfait, décrit par l'équation d'état  $PV_m = RT$ .

## Développement du viriel

- Pour des pressions élevées, on peut décrire le comportement d'un gaz réel par une *équation d'état empirique* qui est un développement en série de la quantité  $\frac{PV_m}{RT}$ , au voisinage de  $P = 0$  ou de  $1/V_m = 0$ :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad \text{ou} \quad \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

- Les coefficients ( $B, B'$ ) (resp. ( $C, C'$ )) sont les premiers (resp. les seconds) coefficients du viriel, déterminés à partir des isothermes expérimentales.

## Coefficients thermoélastiques

Pour décrire les propriétés thermoélastiques d'un gaz, on utilise :

- le coefficient de dilatation isobare  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  ;
- le coefficient d'augmentation de pression isochore  $\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  ;
- le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ .

## Détente de Joule-Gay Lussac

- La détente de Joule-Gay Lussac est une détente *adiabatique irréversible dans le vide*. Elle se produit sans variation d'énergie interne (*isoénergétique*):  $\Delta U = 0$ .
- Au cours d'une détente élémentaire de Joule-Gay Lussac d'un gaz réel, la variation de température s'écrit :

$$dT = -\frac{P}{C_v} (\beta T - 1) dV$$

où  $\beta$  est le coefficient d'augmentation de pression isochore.

## Détente de Joule-Thomson

- La détente de Joule-Thomson est une détente *adiabatique irréversible par diffusion à travers une paroi poreuse, en régime permanent*. Elle est *isenthalpique*:  $\Delta \mathcal{H} = 0$ .
- Au cours d'une détente élémentaire de Joule-Thomson d'un gaz réel, la variation de température s'écrit :

$$dT = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1) dP$$

où  $\alpha$  est le coefficient de compressibilité isobare.

# Exercices

## Exercice 193. *Vrai ou faux : les gaz réels (1)*

1. Le comportement d'un gaz réel est celui d'un gaz parfait quand le volume devient nul.
2. Le comportement d'un gaz réel est celui d'un gaz parfait quand la pression devient nulle.
3. Les détentes de Joule-Gay Lussac et Joule-Thomson pour des gaz réels sont des détentes isothermes.
4. Pour savoir si le comportement d'un gaz s'écarte de celui d'un gaz parfait, il suffit de mesurer la variation de température au cours des détentes de Joule-Gay Lussac et de Joule-Thomson.

## Exercice 194. *Vrai ou faux : les gaz réels (2)*

1. Pour un gaz réel subissant une détente adiabatique réversible (isentropique), on peut écrire  $PV^\gamma = C^{\text{te}}$ , avec  $\gamma = C_p/C_v$ .
2. Les coefficients thermoélastiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi_T$  sont trois coefficients indépendants.
3. Il existe des équations d'état de gaz réels semi-empiriques : la forme de l'équation d'état est issue d'un traitement à la fois théorique et expérimental.
4. La forme des isothermes d'Andrews et d'Amagat dépend de la température.

## Exercice 195. *Vrai ou faux : le développement du viriel*

1. Plus la pression à laquelle l'on étudie un gaz est élevée, plus l'ordre du développement du viriel est élevé.
2. Les coefficients du viriel sont de nature empirique. Ils n'ont aucune signification théorique.
3. Les coefficients du viriel dépendent de la température et de la nature du gaz.

1. *Faux.* Pour que les interactions entre les particules du gaz soient négligeables (donc pour que le gaz soit parfait), le volume accessible à chaque particule doit être infiniment grand, et donc il en est de même pour le volume total du gaz.
2. *Vrai.* Lorsque la pression d'un gaz tend vers 0, son volume tend vers l'infini, et la question précédente permet de conclure.
3. *Faux.* La détente de Joule-Gay Lussac est une détente isoénergétique entraînant un léger refroidissement du gaz réel. La détente de Joule-Thomson, quant à elle, est isenthalpique et entraîne soit un refroidissement, soit un échauffement du gaz réel.
4. *Vrai.* En effet, seuls les gaz parfaits suivent les deux lois de Joule (l'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température).

1. *Faux.* La loi de Laplace  $PV^\gamma = C^{\text{te}}$  n'est vérifiée que dans le cas d'un gaz parfait subissant une détente adiabatique réversible avec  $\gamma$  constant (cf. chapitre 5).
2. *Faux.* Il existe une relation liant ces trois paramètres. Cette relation est démontrée dans l'exercice 197 de ce chapitre.
3. *Vrai.* Pour obtenir des équations d'état représentant de façon précise, le comportement de gaz particuliers, on est amené à modifier des équations théoriques à l'aide des mesures expérimentales. On obtient alors des équations d'état semi-empiriques.
4. *Vrai.* La température est un paramètre d'état modifiant le comportement d'un gaz, donc les isothermes de ce gaz sont différentes suivant la température considérée.

1. *Vrai.* Le développement du viriel est un développement de  $PV/RT$  au voisinage de  $P = 0$ . Pour que ce développement soit valable pour des pressions s'éloignant de  $P = 0$ , il faut donc augmenter son ordre. À la limite, un développement en série (infinie) décrit le comportement du gaz dans tout le domaine de pression  $P \geq 0$ .
2. *Faux.* Les coefficients du viriel sont introduits de façon empirique, mais ils ont une signification théorique liée aux interactions intermoléculaires dans le gaz.
3. *Vrai.* Les isothermes d'Andrews et d'Amagat sont différentes pour chaque gaz, donc il en est de même pour les coefficients du viriel. Ces derniers sont aussi fonction de la température.

# Exercices

## Exercice 196. Approfondissement du cours

1. Rappeler les coordonnées utilisées pour tracer les isothermes d'Andrews et les isothermes d'Amagat d'un fluide réel.
2. Donner l'allure des isothermes d'Andrews d'un gaz de Van Der Waals. On tracera l'isotherme critique  $T = T_C$  et d'autres isothermes pour des températures inférieures et supérieures à  $T_C$ .

## Exercice 197. Coefficients thermoélastiques

1. Rappeler le nom et la définition des coefficients thermoélastiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi_T$ .
2. Démontrer la relation générale entre les coefficients thermoélastiques :

$$\alpha = \beta \chi_T P,$$

où  $P$  est la pression du fluide.

On rappelle l'identité mathématique suivante :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

## Exercice 198. Détermination d'une équation d'état

Les coefficients thermoélastiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi_T$  sont déterminés expérimentalement par des mesures sur le fluide étudié.

On considère un gaz réel pour lequel les mesures expérimentales donnent le coefficient de dilatation isobare  $\alpha$  et le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  suivants :

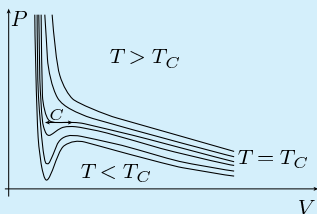
$$\alpha = \frac{R}{PV} + \frac{a}{VT^2} \quad \text{et} \quad \chi_T = \frac{RT}{VP^2},$$

où  $a$  est une constante.

Déterminer l'équation d'état de ce gaz réel.



1. On trace les isothermes d'Andrews en coordonnées de Clapeyron ( $P, V$ ), et les isothermes d'Amagat en coordonnées ( $PV, P$ ).
2. L'allure des isothermes d'Andrews d'un gaz de Van Der Waals est donnée ci-contre.



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

$\alpha$  est le coefficient de dilatation isobare,  $\beta$  le coefficient d'augmentation de pression isochore et  $\chi_T$  le coefficient de compressibilité isotherme.

2. En utilisant l'identité mathématique donnée dans l'énoncé, on a :

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1 \Leftrightarrow -\frac{1}{V\chi_T} \cdot \alpha V \cdot \frac{1}{P\beta} = -1.$$

En regroupant les termes, on trouve finalement :

$$\alpha = \beta\chi_T P.$$

Cette relation montre que ces trois coefficients, décrivant les propriétés thermoélastiques d'un gaz, ne sont pas indépendants.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{PV} + \frac{a}{VT^2} \Leftrightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{T^2}. \text{ En intégrant par rapport à la température, à pression constante, on obtient :}$$

$$\int dV = \frac{R}{P} \int dT + a \int \frac{dT}{T^2} \Leftrightarrow V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{T} + f(P),$$

où  $f$  est une fonction dérivable de la pression.

Pour déterminer la fonction  $f$ , on utilise la définition de  $\chi_T$  et l'équation d'état obtenue par intégration :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial P} \left[ \frac{RT}{P} - \frac{a}{T} + f(P) \right]_{|T} = \frac{RT}{VP^2} - \frac{1}{V} f'(P).$$

En identifiant avec la valeur expérimentale de  $\chi_T$ , on a  $f'(P) = 0$ , soit  $f(P) = K = C^{\text{te}}$ . L'équation de ce gaz s'écrit :  $P(V - K) = RT - \frac{aP}{T}$ .

# Exercices

## Exercice 199. Enthalpie d'un gaz réel

Soit  $\mathcal{H}_m$  l'enthalpie molaire d'un gaz réel. Parmi les formes différentielles suivantes, quelle est la seule qui soit conforme au caractère de fonction d'état de  $\mathcal{H}_m$  ( $a$  et  $C_p^\circ$  sont des constantes)?

1.  $\left(C_p^\circ + \frac{3aP}{T^3}\right) dT + \left(\frac{-3aP^2}{T^2}\right) dP$
2.  $\left(C_p^\circ - \frac{6aP}{T^3}\right) dT + \left(\frac{-3a}{T}\right) dP$
3.  $\left(C_p^\circ + \frac{6aP}{T^3}\right) dT + \left(\frac{-3a}{T^2}\right) dP$

## Exercice 200. Relations entre les coefficients du viriel

1. Écrire le développement du viriel en fonction des puissances de la pression  $P$ , et également en fonction des puissances de l'inverse du volume molaire  $V_m$ .
2. Déterminer les relations donnant les deux premiers coefficients du développement du viriel en puissance de  $P$ , en fonction des deux premiers coefficients du développement du viriel en puissance de  $1/V_m$ .

## Exercice 201. Énergie libre d'un gaz réel

En considérant seulement les interactions entre paires de molécules, on écrit l'équation d'état du gaz étudié sous la forme d'un développement du produit  $PV$  suivant les puissances de  $\frac{N}{V}$ , où  $N$  est le nombre de molécules du gaz, et  $B(T)$  une fonction de la température :

$$PV = Nk_B T [1 + NB(T)/V],$$

1. Donner l'expression de la différentielle de l'énergie libre  $F(T, V)$ .
2. Déterminer l'expression de la variation  $\Delta F_{G.P}$  de l'énergie libre d'un gaz parfait de  $N$  particules, pour une transformation isotherme à la température  $T$ , au cours de laquelle le volume varie de  $V_0$  à  $V$ .
3. Donner la variation d'énergie libre  $\Delta F$  du gaz étudié, pour la transformation envisagée au 2., en fonction de  $\Delta F_{G.P}$ .

L'enthalpie molaire  $\mathcal{H}_m$  est une fonction d'état, sa différentielle  $d\mathcal{H}_m$  est une différentielle totale et exacte :

$$d\mathcal{H}_m = \left( \frac{\partial \mathcal{H}_m}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \mathcal{H}_m}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow \left( \frac{\partial^2 \mathcal{H}_m}{\partial T \partial P} \right) = \left( \frac{\partial^2 \mathcal{H}_m}{\partial P \partial T} \right).$$

Parmi les trois formes différentielles de l'énoncé, une seule vérifie cette condition. Or :

$$\left( \frac{\partial^2 \mathcal{H}_m}{\partial P \partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial P} \left( C_p^o + \frac{6aP}{T^3} \right) = \frac{6a}{T^3} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{-3a}{T^2} \right) = \left( \frac{\partial^2 \mathcal{H}_m}{\partial T \partial P} \right).$$

Pour ce gaz réel :  $d\mathcal{H}_m = \left( C_p^o + \frac{6aP}{T^3} \right) dT + \left( \frac{-3a}{T^2} \right) dP$ .

1. Les développements du viriel en puissance de  $P$  et de  $1/V_m$  s'écrivent :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad \text{et} \quad \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

2. Le développement en puissance de  $1/V_m$  à l'ordre 2 donne la pression

$$P = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \right), \quad \text{que l'on introduit dans le développement en } P :$$

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B' \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \right) + C' \frac{R^2 T^2}{V_m^2} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \right)^2.$$

On développe cette expression en ne retenant que les termes d'ordre inférieur ou égal à 2, et on identifie avec le développement en  $1/V_m$  :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B'RT}{V_m} + \frac{BB'RT + C'R^2T^2}{V_m^2} \Rightarrow B' = \frac{B}{RT} \quad \text{et} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2T^2}.$$

1. Pour un système fermé uniquement soumis aux forces de pression :

$$dF = -S dT - P dV.$$

2. Dans le cas d'un gaz parfait  $PV = Nk_B T$ , donc au cours d'une transformation isotherme  $(V_0, T) \rightarrow (V, T)$  :

$$dF = -P dV = -Nk_B T \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta F_{G.P} = -Nk_B T \ln \frac{V}{V_0}.$$

3. Pour le gaz étudié, au cours de la même transformation :

$$dF = -P dV = -Nk_B T \left[ 1 + N \frac{B(T)}{V} \right] \frac{dV}{V}, \quad \text{donc après intégration :$$

$$\Delta F = -Nk_B T \ln \frac{V}{V_0} + N^2 k_B T B(T) \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right).$$

$$\text{i.e.} \quad \Delta F = \Delta F_{G.P} + N^2 k_B T B(T) \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right).$$

# Exercices

## Exercice 202. Viriel d'un gaz de Van Der Waals

On développe l'équation d'état d'un gaz réel en puissance de  $1/V$  :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$

Ce développement est appelé développement du viriel :  $B$  est le premier coefficient du viriel,  $C$  le second, etc.

Déterminer l'expression des deux premiers coefficients du viriel  $B$  et  $C$  pour un gaz réel suivant l'équation d'état de Van Der Waals. On exprimera les résultats en fonction de  $a$  et  $b$ .

## Exercice 203. Isothermes d'Amagat (1)

1. Rappeler l'équation d'état de  $n$  moles d'un gaz de Van Der Waals.
2. Montrer qu'en négligeant les infiniment petits d'ordre 2 dans l'équation d'état du gaz de Van Der Waals, les isothermes d'Amagat sont des droites, dans le domaine des faibles pressions. On déterminera la pente de ces droites.

## Exercice 204. Isothermes d'Amagat (2)

Soit un gaz réel se comportant comme un gaz de van Der Waals. On désire étudier son comportement isotherme en coordonnées d'Amagat. On pose donc  $y = PV$  et  $x = P$ .

1. Écrire l'équation d'une courbe isotherme en coordonnées d'Amagat sous la forme  $f(x, y) = 0$ .
2. Déterminer l'équation et la nature du lieu géométrique auxquelles appartiennent les extrema de ces courbes isothermes.

Écrivons l'équation d'état d'une mole d'un gaz de Van Der Waals :

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

On développe le terme  $V/(V - b)$  en puissance de  $1/V$ , car le développement du viriel se fait pour  $1/V \rightarrow 0$ , soit pour  $V \rightarrow +\infty$  :

$$V \gg b \Rightarrow \frac{V}{V - b} = \frac{1}{1 - b/V} \simeq 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2}.$$

Alors pour un gaz de van Der Waals :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} \Rightarrow B = b - \frac{a}{RT} \text{ et } C = b^2.$$

1. Pour  $n$  moles de ce gaz :  $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$

2. On utilise un développement du viriel en  $P$ , au premier ordre :

$$PV = nRT + nbP - \frac{n^2 a}{V} + \frac{n^3 ab}{V^2} \simeq nRT + nbP - \frac{n^2 a}{V},$$

car  $n^3 ab/V^2$  est un infiniment petit d'ordre 2 par rapport à  $PV$ .

Toujours en négligeant les termes d'ordre supérieur à 2, on a :

$$PV = nRT + P \left( nb - \frac{n^2 a}{PV} \right) \simeq nRT + P \left( nb - \frac{na}{RT} \right),$$

et les isothermes d'Amagat  $PV = f(P)$  sont alors approchées par des droites de pentes  $nb - na/RT$ .

1. Si l'on écrit l'équation d'état d'une mole d'un gaz de Van Der Waals sous la forme suivante :  $PV - Pb - RT + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = 0$ , on a l'équation suivante pour une isotherme d'Amagat ( $y = PV$  et  $x = P$ ) :

$$y - bx - RT + \frac{ax}{y} - \frac{abx^2}{y^2} = 0 \Leftrightarrow y^3 - (bx + RT)y^2 + axy - abx^2 = 0$$

2. Les extrema de ces courbes isothermes sont définis par  $\frac{dy}{dx} = 0$ .

Différencions l'équation d'une isotherme (à  $T$  fixée) :

$$3y^2 dy - by^2 dx - 2(bx + RT)y dy + ay dx + ax dy - 2abx dx = 0.$$

En tenant compte de la définition des extrema :

$$\frac{dy}{dx} = 0 \Rightarrow by^2 - ay + 2abx = 0,$$

on trouve comme lieu géométrique des extrema une portion de parabole dont l'équation est donnée ci-dessus.

# Exercices

## Exercice 205. Détente de Joule-Gay Lussac

1. On rappelle que pour un fluide quelconque le coefficient calorimétrique  $l$  vérifie:  $l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ . En déduire qu'au cours d'une détente de Joule-Gay Lussac élémentaire, la variation de température du fluide est donnée par:

$$dT = -\frac{P}{C_v}(\beta T - 1) dV,$$

où  $\beta$  est le coefficient d'augmentation de pression isochore.

2. Déduire de la question précédente la variation de température au cours d'une détente de Joule-Gay Lussac, d'un gaz réel dont l'équation d'état s'écrit  $P(V - nb) = nRT$  ( $b$  est le covolume).

## Exercice 206. Détente de Joule-Thomson (1)

1. Rappeler l'expression du coefficient calorimétrique  $h$  en fonction du volume et de la température.
2. À l'aide de la question précédente, démontrer qu'au cours d'une détente de Joule-Thomson élémentaire, la variation de température du fluide est donnée par:

$$dT = \frac{V}{C_p}(\alpha T - 1) dP,$$

où  $\alpha$  est le coefficient de compressibilité isobare.

## Exercice 207. Détente de Joule-Thomson (2)

On considère un gaz réel dont l'équation d'état pour  $n$  moles s'écrit  $P(V - nb) = nRT$  ( $b$  est le covolume molaire). L'énergie interne  $\mathcal{U}$  de ce gaz ne dépend que de la température.

1. Quelle relation simple lie les capacités calorifiques à pression constante et à volume constant,  $C_p$  et  $C_v$ ?
2. Ce gaz subit une détente de Joule-Thomson faisant passer sa pression de la valeur initiale  $P_0$  à  $2P_0$ . Déterminer la variation de température au cours de ce processus.

On supposera que le rapport  $\gamma = C_p/C_v$  est constant.

1. La variation élémentaire d'énergie interne, évaluée sur un chemin réversible s'écrit :  $dU = C_v dT + (l - P) dV$ . Or la détente de Joule-Gay Lussac est *isoénergétique* :

$$dU = 0 = C_v dT + P \left( \frac{T}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - 1 \right) dV = C_v dT + P(\beta T - 1) dV.$$

On en déduit la variation de température du fluide au cours de la détente :

$$dT = -\frac{P}{C_v}(\beta T - 1) dV.$$

2. Pour ce gaz réel :

$$P = \frac{nRT}{V - nb} \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb} \Rightarrow \beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T},$$

donc  $\beta T - 1$  est nul, et la variation de température du gaz également. Tout comme un gaz parfait, ce gaz réel suit la première loi de Joule.

1. On a :  $d\mathcal{H} = C_p dT + (h + V) dP$  et  $dS = C_p dT/T + h dP/T$ . Ces deux différentielles étant totales exactes, on peut écrire :

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ et } \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -\frac{h}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P.$$

En combinant ces deux relations, on aboutit à :  $h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ .

2. La détente de Joule-Thomson est isenthalpique :

$$d\mathcal{H} = 0 = C_p dT + (h + V) dP = C_p dT - V \left( \frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - 1 \right) dP,$$

en utilisant le résultat relatif à  $h$ , démontré dans la question précédente.

En introduisant le coefficient de dilatation isobare  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ , dans la relation précédente, on trouve la variation de température du gaz au cours d'une détente de Joule-Thomson :  $dT = V(\alpha T - 1) dP/C_p$ .

1. Par définition de l'enthalpie,  $\mathcal{H} = U + PV$ , et pour ce gaz réel  $PV = nRT + nbP$ , alors :

$$\mathcal{H} = U + nRT + nbP \Rightarrow \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + nR \Leftrightarrow C_p = C_v + nR.$$

2. D'après l'exercice précédent, la variation élémentaire de température au cours d'une détente de Joule-Thomson est  $dT = V(\alpha T - 1) dP/C_p$ . Pour le gaz étudié,  $C_p = n\gamma R/(\gamma - 1)$  et  $\alpha = nR/PV$ , donc :

$$dT = \frac{\gamma - 1}{n\gamma R} V \left( \frac{nRT}{PV} - 1 \right) dP = \frac{\gamma - 1}{n\gamma R} V \left( -\frac{nb}{V} \right) dP = -\frac{\gamma - 1}{\gamma R} b dP.$$

On suppose que  $\gamma$  est constant, donc l'intégration est simple, et on trouve :

$$\Delta T = -\frac{\gamma - 1}{\gamma R} b P_0.$$

# Exercices

## Exercice 208. Développement à basse pression

Pour des pressions suffisamment faibles, un gaz vérifie l'équation caractéristique, relative à une mole :

$$PV = RT(1 + aP + bP^2),$$

où  $a$  et  $b$  sont deux constantes ; dans le domaine de validité de cette équation, le facteur  $1 + aP + bP^2$  reste évidemment positif, mais peut prendre des valeurs très inférieures à 1.

1. L'équation caractéristique donnée peut-elle s'appliquer à un gaz pour lequel  $C_p$  dépend de  $T$  seulement, de  $P$  seulement ou de ces deux variables ?
2. Ce gaz subit une détente de Joule-Thomson. Déterminer sa variation de température  $\Delta T$ , au cours de cette détente.

## Exercice 209. Détente isentropique

1. Démontrer qu'une détente isentropique élémentaire d'un gaz réel s'accompagne de la variation de température suivante :

$$dT = -\frac{P\beta T}{C_v}dV,$$

où  $\beta$  est le coefficient d'augmentation de pression isochore.

2. Déterminer l'autre forme que peut prendre cette variation de température. On exprimera le résultat en fonction de  $C_p$  et de  $\alpha$ , le coefficient de dilatation isobare.
3. Une détente isentropique peut-elle produire un échauffement du gaz étudié ?

## Exercice 210. Détente du gaz de Clausius

Une mole d'un gaz réel est décrite par l'équation d'état de Clausius :

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

Rappeler la différentielle de l'enthalpie libre  $G(T, P)$ .

La mole du gaz précédent subit une détente isotherme à la température  $T$ , faisant passer son volume de  $V_0$  à  $V$ . Calculer la variation  $\Delta G$  de son enthalpie libre au cours de cette détente.



1.  $C_p$  est défini de la façon suivante :  $C_p = \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_P$ , donc il ne peut dépendre que de  $T$ , car  $\mathcal{H}$  ne dépend que de  $T$ . En effet :

$$h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \frac{R}{P} (1 + aP + bP^2) = -V, \text{ donc } d\mathcal{H} = C_p dT.$$

2. La question précédente montre que pour ce gaz réel, l'enthalpie ne dépend que de la température tout comme un gaz parfait : ce gaz suit la seconde loi de Joule. On peut donc affirmer sans calcul, que la variation de température de ce gaz au cours d'une détente de Joule-Thomson, est nulle :  $\Delta T = 0$ .

1. Au cours d'une détente isentropique élémentaire,  $dS = 0$ . Exprimons la différentielle de l'entropie en variables  $(T, V)$  :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV = 0 \Rightarrow dT = -\frac{l}{C_v} dV = -\frac{P\beta T}{C_v} dV,$$

$$\text{car } l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TP \cdot \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TP\beta.$$

2. En exprimant la différentielle de l'entropie en variables  $(T, P)$ , on trouve de façon analogue :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP = 0 \Rightarrow dT = -\frac{h}{C_p} dP = \frac{V\alpha T}{C_p} dP,$$

$$\text{car } h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -TV \cdot \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -TV\alpha.$$

3. Pour une détente :  $dV > 0$  ou  $dP < 0 \Rightarrow dT < 0$  car  $\alpha > 0$  et  $\beta > 0$ .

Les identités thermodynamiques donnent, pour un système fermé et uniquement soumis aux forces de pression, la différentielle suivante :

$$dG = -S dT + V dP.$$

Au cours d'une détente isotherme, la température du gaz de Clausius ne varie pas :  $dT = 0$ , donc  $dG = V dP$ . De plus :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \Rightarrow dP = -\frac{RT}{(V-b)^2} dV + \frac{2a}{TV^3} dV.$$

On en déduit :  $dG = -\frac{RTV}{(V-b)^2} dV + \frac{2a}{TV^2} dV$ , et en intégrant par rapport à  $V$ , à

température fixée :  $\Delta G = -RT \int_{V_0}^V \frac{V}{(V-b)^2} dV + \frac{2a}{T} \int_{V_0}^V \frac{dV}{V^2}$ .

$$\Rightarrow \Delta G = -RT \ln \left( \frac{V-b}{V_0-b} \right) + \frac{2a}{T} \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right) - bRT \left( \frac{1}{V-b} - \frac{1}{V_0-b} \right).$$

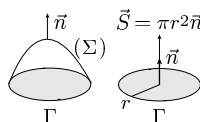
## 13. Le magnétisme dans la matière

Un matériau magnétique peut être considéré comme une assemblée de *boucles de courants* de dimensions atomiques, dont les effets sont étudiés à des distances macroscopiques. On étudie ces boucles élémentaires en les modélisant par une assemblée de *dipôles magnétiques*.

### Rappels sur les dipôles magnétiques. Définitions

- Soit un contour ( $\Gamma$ ), fermé et orienté, et une surface ( $\Sigma$ ) s'appuyant sur ( $\Gamma$ ) (figure ci-contre). On associe à ce contour un *vecteur surface*  $\vec{S}$  défini de la façon suivante :

$$\vec{S} = \iint_{(\Sigma)} d\vec{S}$$



- Le contour ( $\Gamma$ ) est parcouru par un courant d'intensité  $I$  ; son *moment magnétique*  $\vec{\mathcal{M}}$  est :  $\vec{\mathcal{M}} = I\vec{S}$ .
- Un *dipôle magnétique* est une boucle de courant de moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}$ , que l'on étudie à des distances très grandes devant les dimensions de la boucle. Le moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}$  d'un dipôle permet de caractériser entièrement ce dernier.

### Champ magnétique créé par un dipôle magnétique

Pour des distances très grandes devant les dimensions de la boucle, le champ magnétique créé par le dipôle en un point  $M$  de l'espace est :

$$B_{\theta} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathcal{M} \sin \theta}{r^3} \quad \text{et} \quad B_r = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mathcal{M} \cos \theta}{r^3}$$

où  $r = OM$  est la distance du centre  $O$  de la boucle au point  $M$ , en coordonnées polaires d'axe colinéaire à  $\vec{\mathcal{M}}$  passant par  $O$ .

### Actions subies par un dipôle magnétique

- L'énergie potentielle d'interaction d'un dipôle rigide avec un champ magnétique extérieur  $\vec{B}_0$  est donnée par :  $\mathcal{E}_p = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}_0$ .
- Un dipôle magnétique de moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}$ , placé dans un champ magnétique extérieur  $\vec{B}_0$  est soumis à un couple  $\vec{\Gamma}$  :  $\vec{\Gamma} = \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}_0$ .

## Aimantation des milieux matériels

- Un milieu magnétique est un milieu qui peut posséder ou acquérir sous l'action d'un champ magnétique, une aimantation. Cette aimantation est caractérisée par le *vecteur aimantation*  $\vec{M}$ , qui est défini par :

$$\vec{M} = \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{d\tau}$$

- Le vecteur  $\vec{M}$  est un moment dipolaire par unité de volume du milieu aimanté : chaque élément de volume  $d\tau$  possède le moment magnétique  $d\vec{\mathcal{M}} = \vec{M} d\tau$ .
- On appelle *vecteur excitation magnétique*, le vecteur  $\vec{H}$  défini à partir du vecteur aimantation  $\vec{M}$  et du champ magnétique  $\vec{B}$  par :

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \Leftrightarrow \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

- Il existe une relation entre le vecteur  $\vec{H}$  et le vecteur aimantation  $\vec{M}$  :

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}$$

Cette relation permet de définir la *susceptibilité magnétique*  $\chi_m$ . À l'aide de la définition de  $\vec{H}$ , on peut écrire :

$$\vec{M} = \frac{\chi_m}{\mu_0(1 + \chi_m)} \vec{B}$$

Pour un milieu linéaire homogène et isotrope, la susceptibilité magnétique est très petite ( $\chi_m \ll 1$ ), on en déduit :

$$\vec{M} = \chi_m \frac{\vec{B}}{\mu_0}$$

## Milieux paramagnétiques et ferromagnétiques

- Un milieu *paramagnétique* est un milieu aimanté linéaire pour lequel l'aimantation est parallèle et de même sens que le champ magnétique ( $\chi_m > 0$  et  $\chi_m \sim 10^{-3}$ ). De plus, lorsque le champ magnétique appliqué est nul, l'aimantation du milieu est nulle.
- Un milieu *ferromagnétique* est un milieu aimanté non-linéaire, dont la susceptibilité magnétique est élevée ( $\chi_m > 1$ ). De plus, pour ce type de milieu, il subsiste une aimantation lorsque le champ appliqué est nul.

## Étude du paramagnétisme

### Aspect microscopique

Le paramagnétisme est dû à l'existence d'un moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}_0$  dans les atomes constituant le milieu. Ces moments magnétiques sont libres de s'orienter dans l'espace, et cette orientation a pour origine deux phénomènes antagonistes : d'un côté l'agitation thermique et de l'autre, l'action d'un champ magnétique extérieur.

Si l'agitation thermique est prépondérante, les moments magnétiques s'orientent de façon aléatoire et l'aimantation résultante tend à s'annuler. En revanche, sous l'action d'un champ magnétique suffisamment important (plus important que l'agitation thermique), les moments magnétiques des atomes tendent à s'aligner avec le champ  $\vec{B}$  appliqué : on observe alors une aimantation non nulle dans le sens de  $\vec{B}$ .

### Aimantation classique de Langevin

Soit un milieu paramagnétique possédant  $N$  moments magnétiques  $\vec{\mathcal{M}}_0$  par unité de volume, et soumis à un champ magnétique  $\vec{B}_{\text{ext}} = B\vec{u}_z$ . L'aimantation résultante  $\vec{M}$  de ce milieu est donnée par :

$$\vec{M} = N\mathcal{M}_0 \mathcal{L}\left(\frac{\mathcal{M}_0 B}{k_B T}\right) \vec{u}_z,$$

où  $\mathcal{L}(x)$  est la fonction de Langevin définie par  $\mathcal{L}(x) = \coth x - 1/x$ .

– À basse température,  $\mathcal{M}_0 B/k_B T \gg 1 \Rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{M}_0 B/k_B T) \simeq 1$ , alors :

$$\vec{M} = N\mathcal{M}_0 \vec{u}_z;$$

– à plus haute température et pour des champs magnétiques peu intenses :

$$\mathcal{L}\left(\frac{\mathcal{M}_0 B}{k_B T}\right) \simeq \frac{\mathcal{M}_0 B}{3k_B T} \Rightarrow \vec{M} = \frac{N\mathcal{M}_0^2}{3k_B T} \vec{B}.$$

### Loi de Curie

La formule précédente montre que l'aimantation  $\vec{M}$  du milieu est colinéaire au champ  $\vec{B}$  appliqué. De plus, en tenant compte de la relation  $\vec{M} = \chi_m \vec{B}/\mu_0$ , on trouve que la susceptibilité magnétique est donnée par la loi de Curie :

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad \text{avec } C = \mu_0 \frac{N\mathcal{M}_0^2}{3k_B}.$$

### Aimantation d'un système de spins

Lorsque les moments magnétiques des atomes sont dus aux moments cinétiques de spin des électrons, il est nécessaire de faire une étude dans le cadre de la mécanique quantique.

On montre que la projection du moment cinétique de spin (ou encore spin) sur la direction du champ magnétique appliqué  $\vec{B}_{\text{ext}} = B\vec{u}_z$ , ne peut prendre que deux valeurs  $\pm 1/2$ . Alors la projection du moment magnétique d'un spin sur l'axe ( $z'/z$ ) ne peut également prendre que deux valeurs :

$$\mathcal{M}_z = \pm \mu_B, \quad \text{où } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \text{ est le magnéton de Bohr}$$

À l'aide de la statistique de Boltzmann (*cf. facteur de Boltzmann*), on évalue l'aimantation du milieu due aux moments magnétiques des spins :

$$\vec{M} = N \mu_B \operatorname{th} \left( \frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \vec{u}_z$$

### Aspect macroscopique

Lorsque l'aimantation  $\vec{M}$  varie de  $d\vec{M}$ , le travail reçu par un volume  $V$  d'un milieu paramagnétique est :

$$\delta W_m = V \vec{B} \cdot d\vec{M}$$

L'application du premier et du second principe pour un volume  $V$  d'un corps paramagnétique donne la différentielle de l'énergie interne :

$$d\mathcal{U} = T dS - P dV + V B dM$$

## Étude du ferromagnétisme

### Aspect microscopique

Les milieux ferromagnétiques ont des propriétés différentes de celles des milieux paramagnétiques. On a interprété le paramagnétisme par l'effet d'orientation des dipôles élémentaires, sans prendre en compte d'éventuelles interactions entre ces dipôles. Pour un corps ferromagnétique, il est nécessaire de modéliser ces interactions entre les dipôles magnétiques.

### Théorie du champ moyen

Soit un dipôle magnétique  $\vec{M}_0$  d'un milieu ferromagnétique. On admet que l'action des autres dipôles du milieu sur  $\vec{M}_0$  est équivalente à celle d'un *champ magnétique moyen* noté  $\vec{B}_m$ , colinéaire à l'aimantation  $\vec{M}$  du milieu :

$$\vec{B}_m = \alpha \mu_0 \vec{M}$$

Le paramètre  $\alpha$  est sans dimension, et permet d'ajuster la valeur du champ moyen en fonction des mesures expérimentales.

### Température de Curie

Pour des températures supérieures à la température de Curie  $T_C$ , un corps ferromagnétique devient paramagnétique et sa susceptibilité magnétique  $\chi_m$  dépend de la température selon la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C}$$

Cette transition ferromagnétique-paramagnétique est une *transition de phase* (de deuxième espèce), au cours de laquelle l'enthalpie, l'énergie interne, l'entropie sont continues et la capacité calorifique discontinue.

# Exercices

## Exercice 211. *Vrai ou faux : généralités*

1. L'énergie potentielle d'interaction d'un dipôle rigide avec un champ magnétique est minimale lorsque le moment magnétique de ce dipôle est colinéaire et de même sens que le champ magnétique appliqué.
2. Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière, dont les effets sont masqués par d'autres effets plus importants, tel le paramagnétisme.
3. Un matériau ferromagnétique ne peut être paramagnétique.
4. Il existe des structures magnétiques ordonnées autres que les phases ferromagnétiques.

## Exercice 212. *Vrai ou faux : l'aimantation*

1. L'aimantation  $\vec{M}$  est un moment dipolaire magnétique volumique.
2. L'aimantation d'un corps paramagnétique qui n'est soumis à l'action d'aucun champ magnétique est non nulle.
3. Pour tous les matériaux, on a la relation de proportionnalité  $\vec{M} = \chi_m \vec{B} / \mu_0$ , entre l'aimantation  $\vec{M}$  du milieu et le champ magnétique  $\vec{B}$  d'origine extérieure.
4. L'aimantation d'un milieu paramagnétique dépend de la nature *classique* ou *quantique* des moments dipolaires magnétiques élémentaires.

## Exercice 213. *Vrai ou faux : la susceptibilité magnétique*

1. La susceptibilité magnétique  $\chi_m$  est une grandeur positive.
2. La susceptibilité magnétique  $\chi_m$  d'un milieu paramagnétique est une fonction décroissante de la température  $T$ .
3. La susceptibilité magnétique  $\chi_m$  d'un milieu paramagnétique est plus élevé que la susceptibilité magnétique d'un milieu ferromagnétique.
4. Dans un milieu non linéaire (par exemple un milieu ferromagnétique), la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  dépend du champ magnétique.

1. *Vrai.* L'énergie potentielle d'interaction d'un dipôle magnétique rigide, de moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}$ , avec un champ magnétique  $\vec{B}$  s'écrit  $\mathcal{E}_p = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} = -MB \cos \theta$ , où  $\theta$  est l'angle entre  $\vec{\mathcal{M}}$  et  $\vec{B}$ . Donc  $\mathcal{E}_p$  est minimale si  $\theta$  est nulle, donc si  $\vec{\mathcal{M}}$  et  $\vec{B}$  sont colinéaires et de même sens.
2. *Vrai.* Le diamagnétisme est une propriété existant dans tous les corps, mais qu'il n'est possible d'observer que dans les corps où les autres effets magnétiques sont nuls.
3. *Faux.* Au delà de la température de Curie, un corps ferromagnétique subit une transition de phase, et devient paramagnétique.
4. *Vrai.* Ces autres structures ordonnées de la matière constituent par exemple des phases *ferromagnétiques* (par exemple les ferrites MO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , où M désigne un métal divalent) ou des phases *antiferromagnétiques* (par exemple dans le chrome et le manganèse).

1. *Vrai.* C'est la définition de l'aimantation  $\vec{M} : \vec{M} = \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{d\tau}$ .
2. *Faux.* Dans un milieu paramagnétique, il existe une aimantation non nulle uniquement si ce milieu est soumis à un champ magnétique. En revanche, dans les corps ferromagnétiques, on observe une aimantation non nulle en l'absence de champ.
3. *Faux.* Cette relation n'est vraie que pour un milieu magnétique *linéaire* pour lequel  $\chi_m \ll 1$ .
4. *Vrai.* Si les moments magnétiques élémentaires sont de nature *classique*, leur orientation varie de façon continue, alors que pour des moments magnétiques de nature quantique (spins), l'orientation est quantifiée selon les lois de la mécanique quantique. Donc l'aimantation du milieu est différente dans ces deux cas.

1. *Faux.* Pour les milieux diamagnétiques, l'aimantation est colinéaire et de sens opposé au champ magnétique, donc la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  est négative.
2. *Vrai.* La loi de Curie :  $\chi_m = C/T$  et la loi de Curie-Weiss :  $\chi_m = C/(T - T_C)$ , montrent que  $\chi_m$  est une fonction décroissante de la température pour un milieu paramagnétique.
3. *Faux.* On observe que l'aimantation d'un milieu ferromagnétique est beaucoup plus intense que celle d'un milieu paramagnétique. Alors la susceptibilité ferromagnétique est plus élevée que la susceptibilité paramagnétique.
4. *Vrai.* Pour un milieu *non linéaire*, la relation entre l'aimantation du milieu et le champ magnétique n'est pas linéaire et dépend du champ appliqué.

# Exercices

## Exercice 214. *Vrai ou faux : le champ moyen*

1. Dans un modèle de champ moyen, le champ magnétique auquel est soumis un dipôle élémentaire du milieu, est  $\vec{B}_{\text{tot}} = \vec{B}_m + \vec{B}_{\text{ext}}$ , où  $\vec{B}_m$  est le champ moyen et  $\vec{B}_{\text{ext}}$  le champ magnétique extérieur.
2. Il existe des théories du champ moyen permettant l'étude des corps paramagnétiques.
3. Le modèle du champ moyen prend en compte les interactions entre les dipôles magnétiques élémentaires au sein d'un corps ferromagnétique.
4. Pour des températures supérieures à la température de Curie d'un corps ferromagnétique, l'approximation du champ moyen n'est plus nécessaire pour déterminer l'aimantation de ce corps.

## Exercice 215. *Approfondissement du cours (1)*

On considère un sel paramagnétique contenant  $N$  atomes par unité de volume. Chacun de ces atomes possède un moment magnétique permanent  $\vec{M}$ . On place ce sel dans un champ magnétique d'origine extérieure  $\vec{B}_{\text{ext}} = B\vec{u}_z$ .

1. Quelle est l'aimantation à saturation  $M_s$  (c'est-à-dire l'aimantation maximale) de ce sel ?
2. Pour quelle valeur de la température du sel, l'aimantation à saturation  $M_s$  est-elle atteinte ?

## Exercice 216. *Approfondissement du cours (2)*

1. Donner deux exemples de molécule ou d'atome paramagnétique.
2. Entre les pièces polaires de l'entrefer d'un électro-aimant règne un champ magnétique intense. Après avoir refroidi l'entrefer de cet électro-aimant, on y fait couler une goutte d'azote liquide puis une goutte d'oxygène liquide.  
Qu'observe-t-on ?



1. *Vrai.* Un dipôle élémentaire d'un corps ferromagnétique est soumis au champ  $\vec{B}_{\text{ext}}$  et à l'action des autres dipôles que l'on modélise par un champ moyen  $\vec{B}_m$ . Finalement, un dipôle élémentaire est soumis au champ magnétique  $\vec{B}_{\text{tot}} = \vec{B}_m + \vec{B}_{\text{ext}}$ .
2. *Faux.* Une théorie du champ moyen pour les corps paramagnétiques serait inutile car les dipôles élémentaires sont sans interaction mutuelle.
3. *Vrai.* La théorie du champ moyen permet de modéliser l'interaction mutuelle entre les dipôles élémentaires du milieu par un champ magnétique moyen. Cette théorie permet donc de modéliser un corps ferromagnétique par un ensemble de dipôles *indépendants*.
4. *Vrai.* Pour des températures supérieures à la température de Curie, le corps ferromagnétique devient paramagnétique (il subit une transition de phase). Une théorie du champ moyen n'est donc plus nécessaire (cf. 2.).

1. La formule de Langevin donne l'aimantation *classique* d'un milieu paramagnétique :

$$\vec{M} = N \mathcal{M} \mathcal{L} \left( \frac{\mathcal{M}B}{k_B T} \right) \vec{u}_z,$$

où  $\mathcal{L}(x) = \coth x - 1/x$  est la fonction de Langevin.

L'aimantation de saturation est obtenue quand la fonction de Langevin est maximale. Or cette fonction est strictement croissante, donc elle est maximale et vaut 1 lorsque la variable  $x$  est infinie. Finalement, on a :

$$M_s = N \mathcal{M}.$$

2. Cette valeur est atteinte lorsque  $\mathcal{M}B/k_B T \rightarrow +\infty$ . En pratique, on observe une aimantation proche de  $M_s$  quand le champ magnétique  $B$  appliqué est intense, et pour de très faibles valeurs de la température (à la limite pour une température nulle).

1. Les molécules de dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  et de dioxygène  $\text{O}_2$  sont paramagnétiques. Les atomes suivants sont également paramagnétiques : Li, Na, K, Al, Ba, Ca, Mg.
2. Le diazote  $\text{N}_2$  n'est pas une molécule paramagnétique, contrairement à l'oxygène qui possède une susceptibilité paramagnétique  $\chi_m$  relativement importante. Alors le diazote coule *normalement* dans l'entrefer, tandis que le dioxygène reste piégé entre les deux pièces polaires, du fait de l'interaction avec le champ magnétique créé. Lorsque l'on coupe l'électro-aimant, le dioxygène finit par couler *normalement*.

# Exercices

## Exercice 217. Travail magnétique

Le système étudié est un milieu paramagnétique de volume  $V$ .

1. Rappeler l'expression du travail élémentaire reçu par ce volume  $V$  au cours d'une variation  $d\vec{M}$  de l'aimantation  $\vec{M}$  du milieu.
2. Dédire de la question précédente que le travail  $W_m$ , d'origine magnétique, reçu par le système au cours de son aimantation ( $M$  passe d'une valeur nulle à  $M_0$ ), est proportionnel à la densité volumique d'énergie magnétique  $u_m = B^2/2\mu_0$ , où  $B$  est le champ magnétique appliqué au système.

## Exercice 218. Fonctions thermodynamiques

Le système étudié dans cet exercice est le même que celui de l'exercice précédent.

1. À l'aide du premier et du second principe, déterminer la différentielle de l'énergie interne  $dU(S, V, M)$  et la différentielle de l'enthalpie  $dH(S, P, M)$ ,  $M$  étant le module de l'aimantation.
2. Déterminer la différentielle de l'énergie libre  $F$ .
3. Dédire de la question précédente la relation entre l'énergie libre et la densité volumique d'énergie magnétique  $u_m$  (cf. *exercice précédent*), pour un milieu paramagnétique de volume  $V$ , incompressible et de température constante.

## Exercice 219. Entropie d'atomes paramagnétiques

On considère un faisceau homocinétique de  $N$  atomes paramagnétiques possédant un moment magnétique  $\mathcal{M}$  et dont la température est  $T$ . Ce faisceau est soumis à un champ magnétique d'intensité  $B$  et on montre que l'entropie de ce système s'écrit :

$$S = Nk_B [x(1 - \operatorname{th} x) + \ln(1 + e^{-2x})], \quad \text{où } x = \mathcal{M}B/k_B T.$$

1. Préciser les notions de *basses et hautes températures*.
2. Que vaut l'entropie  $S$  à *très basse et très haute température*.
3. Dédire des questions précédentes l'ordre de grandeur de la variation d'entropie, si la température du faisceau passe d'une très basse température à une très haute température.

1. Le travail magnétique  $\delta W_m$  reçu par le milieu paramagnétique au cours d'une variation  $d\vec{M}$  de son aimantation est :

$$\delta W_m = V \vec{B} \cdot d\vec{M}.$$

2. Pour un milieu paramagnétique  $\chi_m \ll 1 \Rightarrow \vec{M} = \chi_m \vec{B} / \mu_0$ , alors :

$$\delta W_m = V \vec{B} \cdot d \left( \chi_m \frac{\vec{B}}{\mu_0} \right) = V \chi_m d \left( \frac{B^2}{2\mu_0} \right) = V \chi_m du_m,$$

avec  $u_m = B^2 / 2\mu_0$  la densité volumique d'énergie magnétique.

Alors après intégration entre 0 et  $B_0 = \mu_0 M_0 / \chi_m$ , on trouve le travail reçu par le volume  $V$  au cours de son aimantation :

$$W_m = \int_0^{B_0} V \chi_m d \left( \frac{B^2}{2\mu_0} \right) = V \chi_m u_{m_0}, \quad \text{avec} \quad u_{m_0} = \frac{B_0^2}{2\mu_0}.$$

1. Sur un chemin réversible, le premier et le second principe donnent :

$$d\mathcal{U} = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} \quad \text{et} \quad dS = \delta Q_{\text{rév}} / T.$$

Pour un milieu paramagnétique  $\delta W_{\text{rév}} = -P dV + VB dM$ , alors :

$$d\mathcal{U}(S, V, M) = T dS - P dV + VB dM,$$

$$\text{et} \quad \mathcal{H} = \mathcal{U} + PV \Rightarrow d\mathcal{H}(S, P, M) = T dS + V dP + VB dM.$$

2. L'énergie libre  $F$  est définie par  $F = \mathcal{U} - TS$ , alors sa différentielle s'obtient facilement à l'aide de la question précédente :

$$dF = d\mathcal{U} - T dS - S dT \Rightarrow dF(T, V, M) = -S dT - P dV + VB dM.$$

3. Si le milieu est incompressible et isotherme :  $dF = VB dM$  et donc :

$$dF = V \chi_m d \left( \frac{B^2}{2\mu_0} \right) \Rightarrow F = V \chi_m \frac{B^2}{2\mu_0} + C(V, T) = \chi_m U_m + C(V, T),$$

où  $U_m = V u_m$  est l'énergie magnétique du milieu.

1. Les *basses températures* sont des températures pour lesquelles le paramètre sans dimension  $x = MB / k_B T$  est très grand devant l'unité :

$$x = MB / k_B T \gg 1 \Leftrightarrow k_B T \ll MB.$$

Inversement pour des *hautes températures* :  $x \ll 1 \Leftrightarrow k_B T \gg MB$ .

Il est important de voir que ces définitions dépendent de la valeur de  $B$ .

2. À très basse température :  $x \gg 1 \Rightarrow e^{-2x} \simeq 0$  et  $\text{th} x \simeq 1 \Rightarrow S \simeq 0$ . Ce résultat est en accord avec le principe de Nernst (cf. chapitre 5).

À très haute température :  $x \ll 1 \Rightarrow e^{-2x} \simeq 1$  et  $\text{th} x \simeq x$  alors

$$S \simeq N k_B \ln 2.$$

3. À l'aide de la question précédente, on trouve  $\Delta S \simeq N k_B \ln 2$ .

# Exercices

## Exercice 220. Transition ferro-paramagnétique (1)

On considère l'unité de volume d'un milieu magnétique homogène et incompressible caractérisé par son aimantation  $\vec{M}$  et par son excitation magnétique  $\vec{H}$ . La transition ferromagnétique-paramagnétique s'effectue à la température de Curie  $T_C$ , et au voisinage de  $T_C$ , on développe l'énergie libre en puissance de  $M$  :

$$F(T, M) = F^0(T) + a(T - T_C) \frac{M^2}{2} + b \frac{M^4}{4},$$

où  $F^0(T)$  est l'énergie libre à aimantation nulle et où  $a$  et  $b$  sont deux constantes positives.

Déterminer l'entropie  $S$  et l'excitation magnétique  $H$  au voisinage de la température de Curie.

## Exercice 221. Transition ferro-paramagnétique (2)

Cet exercice est la suite de l'exercice précédent.

On rappelle que pour une température inférieure à  $T_C$ , le milieu est ferromagnétique et peut posséder une aimantation spontanée  $M_S$  dans une excitation magnétique nulle :  $M(H = 0) = M_S$ .

1. Rappeler le lien entre le signe de la quantité  $\left( \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right)_T$  et la stabilité d'un état d'équilibre.
2. On annule l'excitation magnétique  $H$ . Montrer que l'on ne peut établir l'expression de l'aimantation spontanée  $M_S$  que pour  $T < T_C$ . Donner cette expression.

## Exercice 222. Ferromagnétisme par le champ moyen

Soit un corps ferromagnétique possédant  $N$  atomes par unité de volume. On étudie ses propriétés magnétiques dans le cadre de l'*approximation du champ moyen*.

1. Donner la forme du champ magnétique ressenti par les moments magnétiques des atomes de ce corps.
2. Comment faut-il modifier les résultats établis pour un corps paramagnétique, pour qu'ils soient applicables au corps ferromagnétique étudié.
3. En déduire l'existence d'une aimantation spontanée  $M_S$  (cf. *exercice précédent*) pour le corps étudié, si ses atomes possèdent un spin  $1/2$ .

Pour l'unité de volume d'un milieu magnétique *incompressible* (donc  $dV = 0$ ), la différentielle de l'énergie libre est donnée par (cf. exercice 218) :

$$dF(T, M) = -S dT + B dM = -S dT + \mu_0 H dM.$$

L'énergie libre  $F$  étant une fonction d'état, sa différentielle est totale exacte, ce qui permet d'écrire :  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M$  et  $\mu_0 H = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T$ .

En utilisant le développement de l'énergie libre au voisinage de la température de Curie, on trouve l'entropie et l'excitation magnétique, toujours au voisinage de  $T_C$  :

$$S = -\frac{dF^o}{dT} - a \frac{M^2}{2} \quad \text{et} \quad H = \frac{1}{\mu_0} [a(T - T_C)M + bM^3].$$

1. L'énergie libre  $F$  est un *potentiel thermodynamique* (cf. chapitre 7) permettant l'étude d'un milieu magnétique. Donc pour que l'équilibre thermodynamique soit stable, l'énergie libre doit être minimale. Dans le cas d'un processus isotherme,

cette condition se traduit par :  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right)_T > 0$ .

2. Si l'excitation magnétique s'annule, on a d'après l'exercice précédent :

$$H = \frac{1}{\mu_0} [a(T - T_C)M_S + bM_S^3] = 0 \Leftrightarrow a(T - T_C) + bM_S^2 = 0.$$

Cette équation montre que l'on ne peut avoir une aimantation spontanée  $M_S$  que pour  $T < T_C$ , car  $M_S^2 > 0$ . En effet, expérimentalement on n'observe une aimantation spontanée que dans l'état ferromagnétique, c'est-à-dire pour  $T < T_C$ . Finalement :  $M_S = \sqrt{a(T_C - T)/b}$ .

1. Le moment magnétique d'un atome de ce corps ferromagnétique ressent le champ magnétique moyen  $\vec{B}_m = \alpha \mu_0 \vec{M}$ . Ce champ moyen est une approximation de l'effet d'interaction mutuelle entre les moments magnétiques des atomes.
2. Dans l'approximation du champ moyen, l'étude de ce corps ferromagnétique se ramène donc à l'étude d'un corps paramagnétique (pour lequel les dipôles sont indépendants) soumis au champ  $\vec{B}_m$ . Alors, lorsque le champ magnétique d'origine extérieur est nul, il suffit de remplacer  $\vec{B}_{\text{ext}}$  dans les formules du milieu paramagnétique par le champ moyen  $\vec{B}_m$ .
3. Par analogie avec un ensemble de spins 1/2 constituant un milieu paramagnétique soumis à un champ magnétique  $\vec{B}_{\text{ext}}$ , l'aimantation spontanée du corps ferromagnétique est  $M_S = N \mu_B \text{th}(\mu_B B_m / k_B T)$ .

# Exercices

## Exercice 223. Capacité calorifique à $M$ constante

On considère un milieu magnétique de volume  $V$ , incompressible, soumis à une excitation magnétique  $\vec{H}$ . Ce milieu est caractérisé par une équation d'état de la forme :  $M = f(H/T)$ , et la quantité de chaleur élémentaire échangée au cours d'une évolution réversible s'écrit :

$\delta Q_{\text{rév}} = C_H dT + \lambda dH$ , où  $\lambda$  est défini par  $\lambda = T \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T$ ,  $M$  étant le module de l'aimantation et  $C_H$  la capacité calorifique à  $H$  constante.

1. Calculer  $\left( \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial H} \right)_T$ . En déduire que  $\mathcal{U}$  ne dépend que de  $T$ .
2. Que peut-on dire de la capacité calorifique à  $M$  constante  $C_M$  ?

## Exercice 224. Désaimantation adiabatique

On considère une mole d'un sel paramagnétique dont l'équation d'état s'écrit :

$$M = \chi_m H, \quad \text{avec} \quad \chi_m = \frac{C}{T},$$

$M$  étant l'aimantation du sel et  $H$  l'excitation magnétique auquel il est soumis. Les résultats de l'exercice précédent sont donc valables.

1. À la température  $T_i$ , on fait passer  $H$  de 0 à  $H_0$ . Calculer la quantité  $Q$  de chaleur reçue par le sel au cours de son aimantation.
2. On supprime *adiabatiquement*, et de manière *réversible*, l'excitation magnétique  $H_0$ . Quelle est la température finale  $T_f$  du système ? On prendra  $C_H = \alpha/T^2$ ,  $\alpha$  étant une constante.

## Exercice 225. Capacité calorifique à $H$ constante

*Il est conseillé d'avoir résolu les deux exercices précédents avant d'aborder celui-ci.*

On considère un corps magnétique obéissant à loi de Curie. Rappeler la forme de cette loi.

Peut-on faire l'hypothèse que la capacité calorifique à excitation magnétique constante est de la forme :

$$C_H = \frac{\alpha + \beta H^2}{T^2},$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes ?

1. Le premier principe pour ce milieu incompressible ( $dV = 0$ ) s'exprime :

$$dU = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} = (C_H dT + \lambda dH) + \mu_0 V H dM(H, T).$$

L'équation d'état donne :  $dM(H, T) = f' \left( \frac{H}{T} \right) \left( \frac{1}{T} dH - \frac{H}{T^2} dT \right)$ , donc :

$$dU = \left( C_H - \frac{V\mu_0 H^2}{T^2} f' \left( \frac{H}{T} \right) \right) dT + \left( \lambda + \frac{V\mu_0 H}{T} f' \left( \frac{H}{T} \right) \right) dH.$$

Soit  $\tilde{F}$  un potentiel thermodynamique défini par  $\tilde{F} = U - TS - V\mu_0 M H$ . Sa différentielle est totale et exacte, et s'écrit :  $d\tilde{F} = -S dT - V\mu_0 M dH$ . On en déduit :  $-\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = -V\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \Rightarrow \lambda = -\frac{V\mu_0 H}{T} f' \left( \frac{H}{T} \right)$ . Alors  $U$  n'est une fonction que de  $T$  (du fait de la valeur de  $\lambda$ ) et donc sa dérivée partielle par rapport à  $H$  est nulle.

2.  $C_M = (\partial U / \partial M)_T = 0$  car  $U = U(T)$ , donc  $C_M$  ne dépend que de  $T$ .

1. On suppose que l'aimantation du sel est réalisée de façon isotherme (donc réversiblement), alors :  $\delta Q_{\text{rév}} = \lambda dH = -\frac{V\mu_0 C}{T_i} H dH$ , car pour ce milieu

$f'(H/T) = C$  (cf. exercice précédent). L'intégration entre 0 et  $H_0$  donne la quantité de chaleur reçue par le sel :  $Q = -V\mu_0 C H_0^2 / 2T_i$ .

2. Au cours d'une transformation élémentaire réversible, la chaleur reçue par le sel est :  $\delta Q_{\text{rév}} = C_H dT + \lambda dH = C_H dT - \frac{V\mu_0 C}{T} H dH$ . Pour une désaimantation adiabatique :  $\delta Q_{\text{rév}} = 0 \Leftrightarrow \frac{\alpha}{T^2} dT = CV\mu_0 \frac{H}{T} dH$ .

Finalement, en séparant les variables et en intégrant entre  $H_0$  et 0 :

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{CV\mu_0}{\alpha} \int_{H_0}^0 H dH \Leftrightarrow T_f = T_i \exp \left( -\frac{CV\mu_0}{2\alpha} H_0^2 \right).$$

La loi de Curie pour les corps paramagnétiques donne les variations de la susceptibilité magnétique avec la température :  $\chi_m = C/T$ .

Le corps étudié vérifie la loi de Curie, donc les résultats des deux exercices précédents sont valables. En particulier, l'exercice 223 permet d'assurer que l'énergie interne du corps étudié est indépendante de l'excitation magnétique et donc :

$$dU = \left( C_H - V\mu_0 C \frac{H^2}{T^2} \right) dT \Rightarrow \left( \frac{\partial C_H}{\partial H} \right)_T - V\mu_0 C \left( \frac{\partial (H^2/T^2)}{\partial H} \right)_T = 0,$$

car  $dU$  est une différentielle totale exacte.

En intégrant la précédente relation par rapport à  $H$ , à température  $T$  constante, on trouve :  $C_H = V\mu_0 C \frac{H^2}{T^2} + g(T)$ .

Alors, l'hypothèse de l'énoncé est valable si l'on prend  $\beta = V\mu_0 C$ .

*mini*  
**INTERROS**

MPSI-PCSI-PTSI

MP-MP\*-PC-PC\*-PT-PT\*

# SUP-SPÉ

## Thermodynamique

*Roland Bouffanais*

**Des exercices  
flash**

avec **r** penses  
en vis- -vis  
pour s'entra ner  
mentalement  
et s'autocorriger

**Un ouvrage  
astucieux**

emporter  
partout

PREPAMATH