

# Chapitre 3

## Révisions

Ce chapitre vise à vous faire réviser les notions que vous avez apprises en L1. Pour plus de détails, je vous renvoie au cours de L1 de Marie-Alix Duval.

### 3.1 Caractéristiques d'un système thermodynamique

#### Définition

Un **système thermodynamique** est un ensemble de matière (solide ou fluide, sous la forme d'un ou plusieurs constituant(s)) qui est dit :

- **Ouvert** s'il peut échanger de l'énergie et de la matière
- **Fermé** s'il ne peut échanger que de l'énergie (sous forme de travail et/ou de chaleur)
- **Isolé** s'il ne peut échanger ni énergie ni matière.

On peut utiliser les lois de la mécanique pour décrire un solide indéformable ou le mouvement d'un atome ou d'une molécule. Par contre, lorsque l'on veut décrire un gaz, un liquide, ou un solide déformable, comme il est impossible pratiquement d'étudier le mouvement de chaque atome, on recourt à un traitement statistique de l'ensemble du système. Ceci conduit à définir des variables d'états d'un système.

#### Définition

Un système thermodynamique est décrit par un ensemble de **variables (ou grandeurs) d'état** qui peuvent être :

- **Extensives** si elles dépendent de la taille du système. Exemples : volume, nombre de moles.
- **Intensives** si elles sont indépendantes de la taille du système. Exemples : pression, température.

L'équation qui relie les différentes variables d'état entre elles s'appelle une **équation d'état**. L'état macroscopique d'un système est donc donné par l'ensemble des valeurs de ses variables d'état.

#### Principe zéro de la thermodynamique

Deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont eux-mêmes en équilibre thermique l'un avec l'autre.

\* Un système est en équilibre si toutes ses variables d'état sont indépendantes du temps. On a

alors un équilibre macroscopique. Ceci ne signifie cependant pas que le système est immobile microscopiquement.

★ La transformation d'un système depuis un état d'équilibre macroscopique vers un autre état d'équilibre se fait par l'évolution des variables d'état.

### Définition

Une transformation peut être :

- **Réversible** si elle consiste en une succession d'états d'équilibre pour le système *ET* pour le milieu extérieur. Exemple : un piston que l'on déplace en augmentant très progressivement la force exercée pour comprimer le fluide et qui se déplace sans frottements.
- **Irréversible**. Exemple : un gaz initialement dans un volume  $V$  est brutalement détendu dans un volume  $2V$ .
- **Quasi-statique** si elle consiste en une succession d'états d'équilibre pour le système. Exemple : un piston que l'on déplace en augmentant très progressivement la force exercée pour comprimer le fluide, y compris lorsqu'il y a frottements.
- **Isobare** si elle se fait à pression constante.
- **Isochore** si elle se fait à volume constant.
- **Isotherme** si elle se fait à température constante.
- **Adiabatique** si elle se fait sans que le système n'échange de chaleur avec le milieu extérieur.

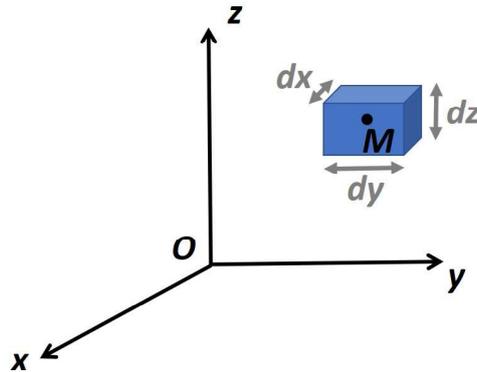
### Le cours en exemples 7: Transformations

1. Comment peut-on modifier la température d'un système sans le chauffer ou le refroidir (c'est-à-dire sans apport de chaleur) ?
2. Donner un exemple de système dont la température ne varie pas, même si on lui apporte de la chaleur.

**Réponse :** 1. Prenons l'exemple d'un gaz. On peut le détendre et la température va diminuer. Ainsi, on peut avoir une transformation adiabatique non isotherme. 2. Une casserole d'eau bouillante sur le feu est chauffée, mais sa température (à pression ambiante) reste fixe à 100 °C. Ainsi, on peut avoir une transformation isotherme non-adiabatique.

## 3.2 Pression dans un fluide

### 3.2.1 Forces de pression



Un élément de fluide de volume élémentaire  $dV = dx dy dz$  subit des forces de pression de la part du reste du fluide dans toutes les directions. La force de pression résultante  $\vec{F}_{\text{pression}}$  s'exerçant sur un élément de fluide s'exprime en fonction de la pression  $P$  :

$$\frac{d\vec{F}_{\text{pression}}}{dV} = -\vec{\text{grad}}P$$

En d'autres termes :

$$\begin{aligned} dF_x &= -\frac{\partial P}{\partial x} dV \\ dF_y &= -\frac{\partial P}{\partial y} dV \\ dF_z &= -\frac{\partial P}{\partial z} dV \end{aligned}$$

Cette relation est valable pour tout fluide, qu'il soit liquide ou gazeux. La pression est donc une force par unité de surface et s'exprime en  $\text{N.m}^{-2}$ . On a  $1 \text{ Pa} = \text{N.m}^{-2}$ .

#### Le cours en exemples 8: Pression uniforme dans un fluide

Que vaut la force de pression résultante qui s'exerce sur un volume élémentaire de fluide si la pression  $P$  est uniforme, c'est-à-dire si  $P$  est constante dans tout le fluide ?

*Réponse :* Dans ce cas,  $-\frac{dP}{dx} = -\frac{dP}{dy} = -\frac{dP}{dz} = 0$ , ce qui fait que  $\vec{F}_{\text{pression}} = \vec{0}$ .

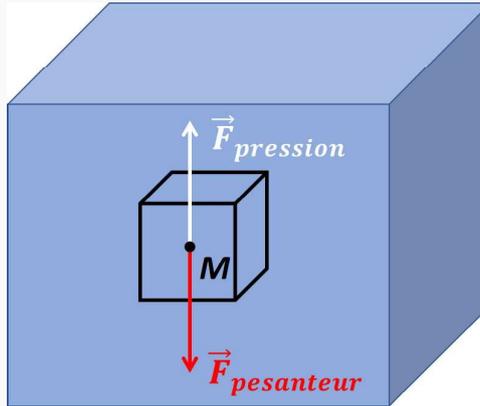
### 3.2.2 Fluide à l'équilibre

#### Loi fondamentale de l'hydrostatique

Un fluide de masse volumique  $\rho$  en équilibre dans le champ de pesanteur a une pression  $P$  telle que :

$$\vec{\text{grad}}P = \rho \vec{g}.$$

### Le cours en exemples 9: Démonstration de la loi fondamentale de l'hydrostatique



On considère un élément de fluide de volume  $dV$  au repos dans le champ de pesanteur (c'est-à-dire soumis à son poids).

1. Quelle est la force par unité de volume correspondant à la force de pesanteur ?
2. Appliquer le principe fondamental de la dynamique à l'élément de fluide et établir la loi fondamentale de l'hydrostatique.

**Réponse :** 1. La force de pesanteur par unité de volume vaut  $\frac{d\vec{F}_{gravit}}{dV} = \rho \vec{g}$ . 2. Pour l'élément de fluide au repos, on a :  $\frac{d\vec{F}_{pression}}{dV} + \frac{d\vec{F}_{gravit}}{dV} = \vec{0}$ , soit  $\text{grad}P = -\rho \vec{g}$ .

### Loi fondamentale de l'hydrostatique pour un fluide incompressible

Un fluide incompressible, c'est-à-dire de masse volumique  $\rho$  constante, en équilibre dans le champ de pesanteur a une pression  $P$  telle que :

$$P = P_0 - \rho g z.$$

où  $P_0$  est la pression à  $z = 0$ , et l'axe des  $z$  orienté positivement vers les hautes altitudes.

### Le cours en exemples 10: Démonstration de la loi fondamentale pour un fluide incompressible

On considère un élément de fluide incompressible de volume  $dV$  au repos dans le champ de pesanteur (c'est-à-dire soumis à son poids). Établir la loi fondamentale de l'hydrostatique dans ce cas.

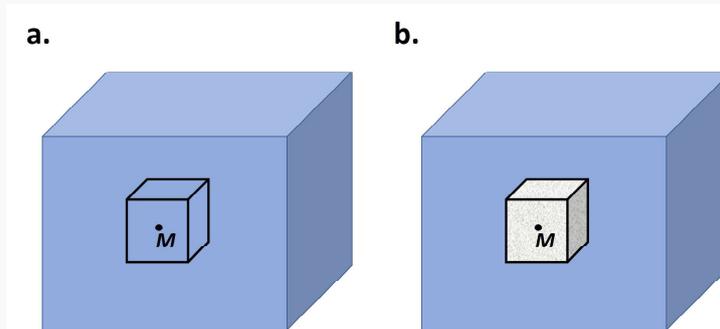
**Réponse :** On part de la loi fondamentale de l'hydrostatique pour un fluide quelconque :  $\text{grad}P = \rho \vec{g}$  que l'on projette selon l'axe  $z$  des altitudes :  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ . On intègre cette équation :  $\int_0^z dP = P(z) - P_0 = -\int_0^z \rho g dz = -\rho g \int_0^z dz = -\rho g z$ .

### 3.2.3 Poussée d'Archimède

#### Théorème d'Archimède

Tout corps complètement immergé dans un fluide est soumis de la part du fluide à une force de poussée égale à l'opposé du poids du fluide déplacé.

#### Le cours en exemples 11: Démonstration du théorème d'Archimède



1. Dans le cas a. ci-dessus, établir l'équation de repos du volume  $V$  de fluide centré au point  $M$  en fonction de la pression  $P$  et de son poids.
2. En déduire qu'un corps immergé ayant le même volume et situé au même endroit subit la poussée d'Archimède.

*Réponse :* 1. Le volume  $V$  de fluide est au repos et subit son poids et les forces de pression de la part du reste du fluide. Ainsi, s'il a une masse volumique  $\rho$ , on a par application du principe fondamental de la dynamique :  $-\rho V \vec{g} = \vec{F}_{\text{pression}}$ . 2. Le corps immergé au même endroit subit la même force de pression de la part du reste du fluide, ce qui prouve le théorème d'Archimède.

## 3.3 Cas des gaz

### 3.3.1 Gaz parfaits

#### Définition

Un **gaz parfait** est un gaz "idéal" où les molécules sont considérées comme ponctuelles et sans aucune interaction entre elles.

#### Équation d'état des gaz parfaits

L'équation d'état des gaz parfaits relie la pression  $P$ , le volume  $V$ , le nombre de moles  $n$  et la température  $T$  d'un gaz parfait et la constante des gaz parfait  $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  :

$$PV = nRT$$

### Application du cours 1: Équilibre isotherme de l'atmosphère

On supposera que l'air est un gaz parfait de masse molaire  $M = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On supposera également que l'atmosphère est constituée d'air et qu'elle est isotherme, c'est-à-dire que  $T$  est supposée constante et uniforme. L'atmosphère est en équilibre dans le champ de pesanteur.

1. Écrire la relation d'équilibre pour l'atmosphère.
2. En projetant sur l'axe  $z$  des altitudes, déterminer l'équation vérifiée par  $\frac{dP}{dz}$ .
3. Ré-écrire la loi des gaz parfaits pour faire apparaître la masse molaire  $M$  et la masse volumique de l'air  $\rho$ .
4. En déduire l'équation différentielle vérifiée par la pression  $P$  en fonction de  $M$ ,  $g$ ,  $R$  et  $T$ .
5. La résoudre en prenant comme conditions initiales que, en  $z = 0$ , on a une pression  $P_0$ .

Ainsi, la pression (et la masse volumique) dépend exponentiellement de l'altitude. On remarquera qu'il apparaît une hauteur caractéristique  $H = \frac{RT}{MG} \simeq 8 \text{ km}$ . C'est l'altitude typique pour la raréfaction de l'atmosphère. En réalité l'atmosphère n'est pas isotherme, mais perd environ  $6^\circ\text{C}$  par km d'altitude.

*Réponse :* 1. La loi fondamentale de l'hydrostatique donne :  $\text{grad}P = \rho \vec{g}$ . 2. Projetée sur  $x$  ou  $y$ , on trouve  $\frac{dP}{dx} = \frac{dP}{dy} = 0$ , c'est-à-dire une pression constante selon  $x$  et  $y$ . Projetée sur  $z$ , on a  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ . 3. On a  $\rho = \frac{M}{nV}$ , d'où :  $P = \frac{\rho RT}{M}$ . Ici, la masse volumique dépend de l'altitude. 4.  $\frac{dP}{dz} = -\frac{PMg}{RT}$ . 5.  $P = P_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}$ .

### 3.3.2 Gaz réels

Le modèle du gaz parfait est bien vérifié dans la limite des faibles pressions. En pratique, dans des conditions usuelles de température et de pression, il s'agit d'une bonne approximation.

Un autre modèle, plus proche de la réalité, est le modèle de Van der Waals qui modélise les interactions entre les molécules par un potentiel répulsif à courte distance (les molécules ne peuvent pas s'inter-pénétrer) et attractif à plus longues distances (du fait d'effets électrostatiques). Vous l'avez abordé l'année dernière, mais on ne reviendra pas dessus cette année.

## 3.4 Fonctions d'état

### Définition

Une **fonction d'état** est une grandeur qui dépend des variables d'état et dont les variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final du système, et **pas** du chemin suivi pour aller de l'état initial à l'état final.

En particulier, on définit :

- **L'énergie interne**  $U$  qui est la somme des énergies cinétiques des particules et des énergies potentielles correspondant aux forces d'interaction microscopiques. Elle s'exprime en Joule.
  - ★  $U$  est une grandeur extensive.
  - ★  $U$  se conserve pour un système **isolé**.
  - ★ Pour un **gaz parfait**,  $U$  ne dépend que de la température (et pas du volume). C'est la **1<sup>re</sup> loi de Joule**.
  - ★ Pour un **gaz parfait monoatomique** avec  $N$  particules correspondant à  $n$  moles, on a :

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT.$$

- **L'enthalpie**  $H$  (en Joules) qui est définie par :

$$H = U + PV.$$

- ★  $H$  est une grandeur extensive
- ★ Pour un **gaz parfait**,  $H$  ne dépend que de la température (et pas du volume). C'est la **2<sup>me</sup> loi de Joule**.
- **L'entropie**  $S$  (en  $\text{J.K}^{-1}$ ) qui quantifie le désordre du système. À l'équilibre, on a :

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

où  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann et  $\Omega$  est le nombre de configurations microscopiques pouvant être occupées par le système. Cette notion est un peu abstraite pour l'instant, vous en verrez l'explication lorsque vous ferez de la physique statistique.

### Identités thermodynamiques fondamentales

On a les **identités thermodynamiques fondamentales** valables pour **tout système fermé de composition constante** :

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

qui définissent la température  $T$  et la pression  $P$  thermodynamiquement.

★ À partir de ces identités, on peut jouer avec les dérivées partielles et établir :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

$$-P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

### Le cours en exemples 12: Identité thermodynamique sur $H$

À partir de l'identité thermodynamique sur  $U$ , établir celle sur  $H$ .

*Réponse :  $dU = TdS - PdV = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP = dH$ . Donc  $dH = TdS + VdP$ .*

## 3.5 Transferts d'énergie

Un système thermodynamique peut échanger de l'énergie avec le monde extérieur de deux manières différentes :

- Soit via le **travail des forces extérieures** qui lui sont appliquées,
- Soit par échange de **chaleur**.

Ce qui est reçu par le système est, par convention, compté positivement, ce qui est cédé par le système est compté négativement.

### 3.5.1 Travail des forces extérieures

#### Définition

Le travail élémentaire, c'est-à-dire au cours d'un "petit" changement, d'une force extérieure  $\vec{F}_{ext}$  vaut :

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{l}$$

où  $d\vec{l}$  est le déplacement dans l'espace du point d'application de la force.

Le travail total entre l'état  $a$  et l'état  $b$  s'écrit alors :

$$W = \int_a^b \delta W.$$

★ Dans le cas d'une **force de pression**, on a :

$$\delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}}dV$$

★ Dans le cas d'une **force de pression**, et pour une évolution **quasi-statique et réversible** où le système est à l'équilibre à tout instant, on a  $P = P_{\text{ext}}$ , et donc :

$$\delta W_{\text{pression}} = -PdV$$

### 3.5.2 Chaleur

#### Définition

La quantité de chaleur totale échangée entre l'état  $a$  et l'état  $b$  s'écrit :

$$Q = \int_a^b \delta Q.$$

où  $\delta Q$  est la chaleur élémentaire échangée lors d'une transformation infinitésimale.

★ Dans le cas d'un corps dont la température change sous l'effet d'une transformation :

- À **pression constante**, la chaleur échangée lors d'une variation  $dT$  de température est proportionnelle à la capacité thermique massique à pression constante. Pour une masse  $m$  de composé, on a :

$$\delta Q = mc_p dT$$

- À **volume constant**, la chaleur échangée lors d'une variation  $dT$  de température est proportionnelle à la capacité thermique massique à volume constant. Pour une masse  $m$  de composé, on a :

$$\delta Q = mc_v dT$$

- Les capacités thermiques massiques s'expriment en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . On peut également avoir des capacités thermiques molaires en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  (auquel cas on a  $\delta Q = nc_p dT$  ou  $\delta Q = nc_v dT$  avec  $n$  le nombre de moles du composé), ou des capacités thermiques volumiques en  $\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$  (auquel cas on a  $\delta Q = Vc_p dT$  ou  $\delta Q = Vc_v dT$  avec  $V$  le volume occupé par le composé).
- Pour un **gaz parfait**, on a  $c_p - c_v = nR$ , où  $n$  est le nombre de moles du gaz et  $R$  la constante des gaz parfaits. C'est la **relation de Meyer**.
- Si le système comporte plusieurs composés, la chaleur échangée pour la totalité du système est la somme des chaleurs pour chacun des composés.
- On peut également montrer que les chaleurs spécifiques (ou capacités thermiques molaires) s'écrivent (voir **Chapitre 1, Le cours en exemple 3**) :

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

- On appelle coefficient adiabatique, exposant adiabatique ou **coefficient de Laplace** le rapport entre  $c_p$  et  $c_v$  :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}.$$

### Le cours en exemples 13: Cas du gaz parfait monoatomique

1. À partir de  $U = \frac{3}{2}nRT$ , valable pour le gaz parfait monoatomique, déterminer l'expression de  $c_v$ .
2. Déterminer l'expression de  $c_p$ .
3. Retrouver la relation de Meyer :  $c_p - c_v = nR$ .
4. Déterminer la valeur du coefficient de Laplace  $\gamma$ .

*Réponse :* 1.  $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_V = \frac{3}{2}nR$ . 2.  $H = \frac{5}{2}nRT + PV = \frac{5}{2}nRT$ , d'où  $c_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}nR$ . 3. D'où la relation de Meyer :  $c_p - c_v = nR$ . 4. On a aussi  $\gamma = \frac{5}{3}$ .

### Le cours en exemples 14: Formules de Laplace pour un gaz parfait

On vient de montrer que le coefficient de Laplace vaut  $\gamma = \frac{5}{3}$  pour un gaz parfait monoatomique. On peut montrer que  $\gamma = \frac{7}{5}$  pour un gaz parfait diatomique. En tout état de cause, pour tout gaz parfait, on a  $\gamma$  qui est une constante.

On considère une évolution isentropique d'un gaz parfait.

1. Exprimer  $dU$  en fonction de  $P$  et  $V$ , puis en fonction de  $c_v$  et  $T$ .
2. En déduire une relation entre  $\frac{dT}{T}$  et  $\frac{dV}{V}$ .
3. En utilisant la relation de Meyer valable pour tous les gaz parfaits, exprimer cette relation en fonction de  $\gamma$ .
4. En déduire que  $TV^{\gamma-1} = cste$ .
5. En déduire que  $PV^\gamma = cste$ .
6. En déduire que  $T^\gamma P^{1-\gamma} = cste$ .

*Réponse :* 1.  $dU = -PdV$ . Par ailleurs  $dU = c_v dT$  d'après l'exercice précédent. 2.  $-nR \frac{dV}{V} = c_v \frac{dT}{T}$ . 3.  $-\frac{dT}{T} = \frac{c_v}{c_p - c_v} \frac{dV}{V}$ . 4. En intégrant, on trouve  $TV^{\gamma-1} = cste$ . 5. En utilisant la relation des gaz parfaits, on trouve  $PV^\gamma = cste$ . 6. En utilisant la relation des gaz parfaits, on trouve  $T^\gamma P^{1-\gamma} = cste$ .

### Le cours en exemples 15: Refroidissement d'une pizza

On considère une pizza constituée de 300 g de pâte ( $C_{v,pate} = 1.7 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ), 50 g de sauce tomate ( $C_{v,sauce} = 4 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ), et 40 g de mozzarella ( $C_{v,mozza} = 3.7 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ).

1. Calculer la capacité thermique totale de la pizza.
2. Quelle énergie a-t-il fallu dépenser pour amener la pizza d'une température de 20°C à une température de 250°C pendant la cuisson ?
3. Une fois cuite, la pizza est sortie et vous commencez à la manger lorsqu'elle est à la température de 140°C. Quelle quantité de chaleur est transférée de 15 g de mozzarella (une cuillerée) à votre palais lorsque vous mangez la pizza ?
4. Même question pour la même masse de sauce tomate et la même masse de pâte.
5. Qu'est-ce qui brûle le plus ?

*Réponse :* 1.  $C = 300 * 1.7 + 50 * 4 + 40 * 3.7 = 858 \text{ J.K}^{-1}$ . 2.  $\Delta U = C \Delta T = 197.3 \text{ kJ}$ . 3.  $Q_{mozza} = 15 * 3.7 * (140 - 37) = 5.7 \text{ kJ}$ . 4. Pour la sauce tomate :  $Q_{sauce} = 15 * 4 * (140 - 37) = 6.2 \text{ kJ}$ . Pour la pâte :  $Q_{pate} = 15 * 1.7 * (140 - 37) = 2.6 \text{ kJ}$ . 5. On se brûle plus facilement avec la sauce tomate ou la mozzarella, beaucoup moins avec la pâte.

★ Dans le cas d'un changement d'état, qui se fait toujours à température constante, on a pour une masse élémentaire  $dm$  de composé :

$$\delta Q = L dm,$$

où  $L$  est la chaleur latente massique de transformation. Ça peut être une fusion (solide devient liquide), une évaporation (liquide devient gaz) ou une sublimation (solide devient gaz).

- On peut avoir la chaleur latente molaire  $L_M$ , auquel cas  $\delta Q = L_M dn$  pour  $dn$  moles de composé.
- La chaleur latente est positive lorsque l'on passe d'un état ordonné à un état désordonné, et négative lorsque l'on passe d'un état désordonné à un état ordonné. Par exemple, on a :

$$L_{\text{liquide} \rightarrow \text{vapeur}} = -L_{\text{vapeur} \rightarrow \text{liquide}} > 0.$$

- Si le système comporte plusieurs composés, la chaleur de changement d'état est la somme des chaleurs pour chacun des composés.

### Le cours en exemples 16: Refroidissement de l'air par évapotranspiration

Un grand arbre peut produire 450 L d'eau par jour. La chaleur latente de vaporisation de l'eau vaut  $L_{v,eau} = 2'265 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .

1. Estimer la quantité d'énergie que peut pomper l'arbre de l'air ambiant.
2. À quelle puissance cela correspond-il ? La comparer à un module d'air conditionné ( $\sim 2.5 \text{ kW}$ ).

*Réponse :* 1. Il peut pomper environ  $1,02 \cdot 10^6 \text{ kJ}$  par jour. 2. Cette énergie est produite par respiration de l'arbre. Ainsi, cela correspond à une puissance  $P = 1,02 \cdot 10^6 / (24 \cdot 3600) = 11,8 \text{ kW}$ , soit près de 5 modules d'air conditionné.

### Le cours en exemples 17: En sortant de la douche

Lorsque l'on est mouillé, l'eau à la surface de la peau s'évapore. La chaleur latente de vaporisation de l'eau vaut  $L_{v,eau} = 2'265 \text{ kJ.kg}^{-1}$ , sa masse volumique de  $\rho_{eau} = 1'000 \text{ kg.m}^{-3}$ . La surface de la peau est d'environ  $1,7 \text{ m}^2$ . Estimer un ordre de grandeur de l'énergie que vous perdez lorsque vous sortez de la douche, via l'évaporation de l'eau sur la peau.

*Réponse :* On peut estimer qu'il se forme un film d'eau de  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur à la surface de la peau, soit un volume de  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ , soit  $1,7 \text{ kg}$ . Si l'eau s'évapore intégralement, cela correspond à une quantité d'énergie de  $3'850 \text{ kJ}$  qui est prélevée de l'air ambiant, mais aussi de la chaleur de votre peau.

## 3.5.3 Premier principe de la thermodynamique

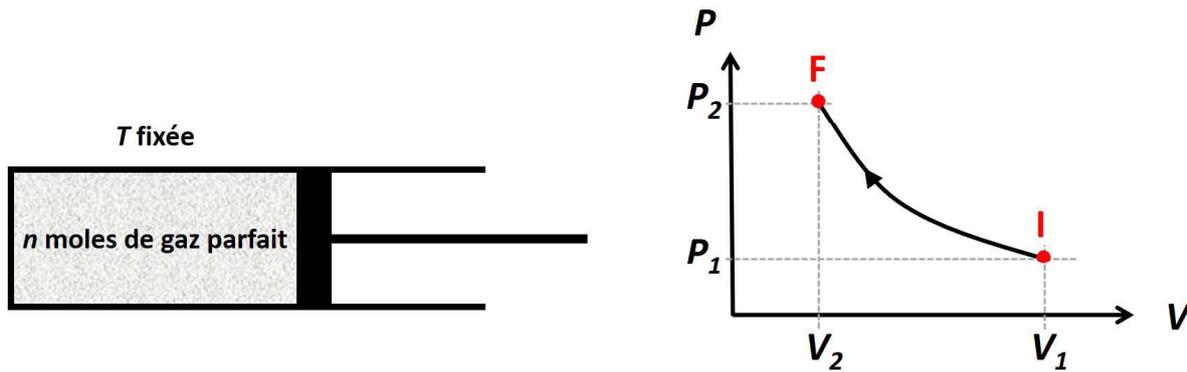
### Premier principe de la thermodynamique

Pour tout système thermodynamique, on peut écrire la conservation de l'énergie au cours une transformation élémentaire sous la forme :

$$\delta E + \delta U = \delta W + \delta Q,$$

où  $\delta E$  est la variation d'énergie mécanique qui prend en compte les énergies cinétiques macroscopiques **et** les énergies potentielles d'interactions macroscopiques (gravitationnelle, électrostatique, ...).  $\delta W$  correspond au travail des forces non conservatives.  $E$  correspond à l'énergie mécanique du système.

### Application du cours 2: Compression isotherme réversible



On considère  $n$  moles de gaz parfait dans un piston qui subit une compression isotherme réversible entre un état initial  $I$  et un état final  $F$ , comme schématisé ci-dessus.

1. Déterminer le travail des forces de pression. Est-il positif ou négatif ? Est-ce logique ?
2. Que représente le travail des forces de pression, géométriquement, sur le diagramme  $P(V)$  ci-dessus ?
3. Que vaut la variation d'énergie interne du gaz parfait ?
4. En déduire la chaleur échangée avec le milieu extérieur par le système.

*Réponse :* 1.  $W = \int_F^I -PdV = - \int_F^I \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} < 0$ . C'est normal : il faut fournir de l'énergie pour comprimer un gaz. 2. Le travail des forces de pression représente l'aire sous la courbe  $P(V)$ , orientée dans le sens de parcours de la transformation. 3. L'énergie interne  $U$  d'un gaz parfait ne dépend que de la température. D'où  $\delta U = 0$ . 4. Le premier principe donne :  $\dot{Q} = -W > 0$  : le système cède de la chaleur au thermostat.

### 3.5.4 Second principe de la thermodynamique

#### Second principe de la thermodynamique

Pour un système fermé, la variation élémentaire d'entropie s'écrit :

$$\delta S = \delta S_e + \delta S_c,$$

où  $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$  est la variation élémentaire d'entropie due aux échanges avec l'extérieur et  $\delta S_c$  est la variation élémentaire d'entropie créée au cours de la transformation considérée.

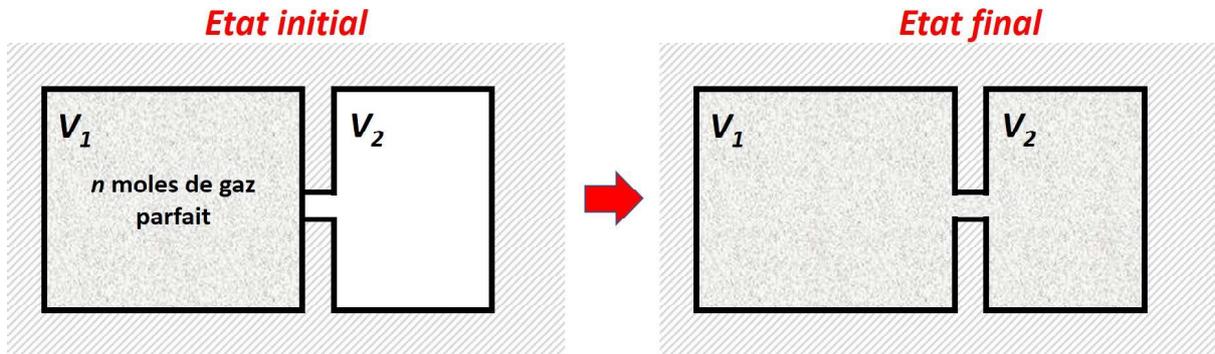
★ On a toujours  $\delta S_c \geq 0$ .

★ Pour une transformation réversible, on a  $\delta S_c = 0$  et donc  $\delta S = \frac{\delta Q}{T}$ .

★ Il s'ensuit que l'on a toujours :

$$\delta S \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

### Application du cours 3: Détente de Joule-Gay-Lussac



On considère  $n$  moles de gaz parfait dans une enceinte calorifugée à parois rigides. Initialement, le gaz se trouve dans le récipient de volume  $V_1$ . La détente a lieu lorsque l'on met le récipient de volume  $V_1$  en communication avec un autre récipient de volume  $V_2$ .

1. Déterminer le travail des forces extérieures.
2. Déterminer la chaleur échangée avec le milieu extérieur par le système.
3. En déduire que pour une détente de Joule-Gay-Lussac, l'énergie interne ne varie pas.
4. En déduire qu'une détente de Joule-Gay-Lussac se fait à température constante pour un gaz parfait.
5. Calculer la variation d'entropie pour ce système.

**Réponse :** 1. Il n'y a aucune force extérieure appliquée :  $W = 0$ . 2. Les enceintes sont calorifugées :  $Q = 0$ . 3. Le premier principe donne  $\Delta U = 0$ . 4. Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température. Si  $U$  est constante, la température est constante. 5.  $dU = TdS - PdV = 0$ , d'où  $dS = \frac{P}{T}dV = \frac{nR}{V}dV$ . Donc :  $\Delta S = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{nR}{V}dV = nR \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} > 0$ .

## 3.6 Lien avec la chimie

Cette section est pour votre culture générale. Vous ne serez pas interrogés dessus.

### 3.6.1 Enthalpie libre d'une réaction

#### Définition

On définit l'**enthalpie libre**, une fonction d'état, par :

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

Considérons une réaction chimique à **pression et température constantes**, ce qui est généralement le cas. Comme la pression est constante, on a :

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP \\ &= \delta Q + \delta W + PdV \end{aligned}$$

en utilisant le premier principe. À pression constante et en supposant que le seul travail est celui des forces de pressions :

$$dH = \delta Q. \quad (3.1)$$

Par ailleurs, on a, à température constante :

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= dH - TdS \\ &= \delta Q - T(dS_e + dS_c) \\ &= \delta Q - T\left(\frac{\delta Q}{T} + dS_c\right) \\ dG &= -TdS_c \leq 0 \end{aligned}$$

Ainsi, **une réaction chimique aura spontanément lieu dans le sens des enthalpies libres décroissantes**.

### 3.6.2 Avancement et affinité chimique

Lorsque l'on a plusieurs corps purs en présence, l'identité thermodynamique pour l'énergie interne devient :

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i,$$

où  $\mu_i$  est appelé potentiel chimique et  $N_i$  correspond au nombre de moles du corps pur  $i$ .

Par ailleurs, pour une réaction quasi-statique, à une pression  $P_0$  et une température  $T_0$ , en appliquant le premier principe, l'expression du travail des forces de pression et le second principe, on a :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ &= -P_0 dV + T_0 dS - T_0 \delta S_c \end{aligned}$$

En comparant les deux expressions, on obtient :

$$T_0 \delta S_c = (P - P_0) dV - (T - T_0) - \sum_i \mu_i dN_i.$$

Comme on est souvent, en chimie, à pression et température constante :

$$T_0 \delta S_c = - \sum_i \mu_i dN_i.$$

Pour une réaction, on note  $\nu_i$  les coefficients stoechiométriques algébrisés et  $\xi$  l'avancement de la réaction chimique, définie comme :

$$\nu_i = \frac{dN_i}{d\xi}. \quad (3.2)$$

Alors, on peut définir l'affinité chimique  $\mathcal{A}$  :

$$\mathcal{A} = T \frac{dS_c}{d\xi} = - \sum_i \nu_i \mu_i.$$

Le deuxième principe de la thermodynamique impose le sens de réaction tel que :

$$\mathcal{A} d\xi \geq 0$$

## 3.7 Machines thermiques

### 3.7.1 Machines thermiques idéales

#### Théorème de Kelvin

Il n'existe pas de moteur cyclique monotherme.

#### Théorème de Clausius

Aucun système décrivant une évolution cyclique ne peut réaliser un transfert thermique parfait entre une source froide et une source chaude.

#### Théorème de Carnot

Pour une machine ditherme cyclique, le rendement est inférieur ou égal au rendement de Carnot. L'égalité est atteinte uniquement lorsque le fonctionnement de la machine est réversible.



### Le cours en exemples 19: Application du cycle de Carnot

On assimile un congélateur à une machine thermique dans lequel le fluide calorifique effectue des cycles de Carnot (voir exercice de cours précédent) entre le milieu extérieur de température constante  $T_c = 20^\circ\text{C}$  et l'intérieur du congélateur, considéré comme étant une source froide de température  $T_f = -18^\circ\text{C}$ . Au cours d'un cycle, le fluide frigorigène n'effectue des transferts thermiques qu'avec le milieu extérieur et l'intérieur du congélateur. La puissance du congélateur est de  $P = 500 \text{ W}$ .

1. Exprimer le rapport de  $Q_f$ , la chaleur "retirée" à la source froide, et de  $Q_c$ , la chaleur "cédée" à la source chaude.
2. Exprimer  $Q_f$  en fonction de  $W$ ,  $T_f$  et  $T_c$ .
3. On place dans le congélateur 1 L d'eau à la température initiale  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ . En combien de temps obtient-on de la glace à  $0^\circ\text{C}$ ? On donne  $C_{p,\text{eau}} = 4.18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $L_{f,\text{eau}} = 334 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

*Réponse :* 1.  $\frac{Q_c}{Q_f} = 1 - \frac{T_c}{T_f}$  2.  $Q_f = -\frac{T_c}{T_f} W$  3.  $Q_f = \frac{T_c/T_f - 1}{W}$  3.  $Q_f = \frac{T_c/T_f - 1}{W} = \frac{20 - (-18)}{500} = 0.076 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$  Soit  $\Delta t = 124.5 \text{ s}$ . II faut donc 2 minutes pour obtenir de la glace.

### 3.7.2 Machines thermiques réelles

On a vu dans la section précédente que le rendement de Carnot d'un moteur, obtenu lorsque le fonctionnement de la machine est réversible, est de

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Les machines thermiques réelles, du fait des frottements, de la dissipation et plus généralement des déperditions d'énergie inévitables, ont un fonctionnement pas totalement réversible, ce qui fait que l'efficacité des machines réelles est inférieure à celle d'un moteur Carnot fonctionnant entre les mêmes deux réservoirs de température.

L'efficacité (ou rendement) d'une machine thermique est définie par :

$$\eta_{\text{réel}} = \frac{\text{Quantité d'intérêt}}{\text{Énergie injectée}} < 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

L'efficacité de Carnot est donc une limite supérieure à l'efficacité d'une machine thermique. Elle est souvent utilisée pour établir un ordre de grandeur de ce que l'on peut obtenir à partir d'une source froide ou d'une source chaude donnée.

## Le cours en exemples 20: Application du cycle de Carnot

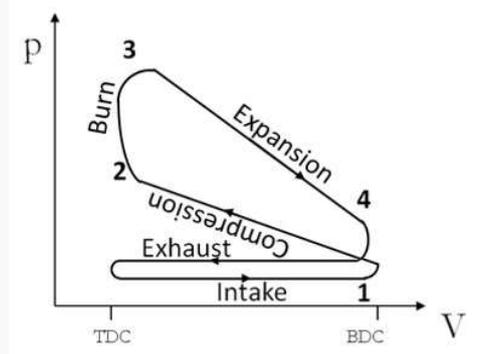


FIGURE 3.1 – Cycle d’Otto. © physicsbootcamp.org.

Le moteur à combustion interne des voitures thermiques, basé sur le cycle d’Otto, est sans doute le moteur le plus utilisé au monde. Le cycle idéal d’Otto est illustré ci-dessus. Le cycle d’Otto se compose des étapes suivantes pour un système constitué d’un mélange d’air et de carburant :

- **Phase d’admission** : La soupape d’admission est ouverte et le piston se rétracte d’une position haute appelée TDC (top dead center) vers une position basse appelée BDC (Bottom dead center), aspirant de l’air et de la vapeur d’essence à une pression constante de 1 atmosphère.
- **Compression adiabatique** : La soupape d’admission est fermée et le piston est poussé rapidement, de sorte que le processus est une compression adiabatique. Les températures  $T_1$  et  $T_2$  augmentent à cette étape.
- **Combustion et propulsion** : Dans les moteurs à essence, une bougie d’allumage enflamme le mélange de vapeur d’essence et d’air sous pression. La propulsion est suffisamment rapide pour être adiabatique : il n’y a pas de temps pour que le système échange de la chaleur avec l’extérieur.
- **Échappement** : La soupape d’échappement est ouverte et les produits de combustion à haute pression sont expulsés.

Nous allons déterminer le rendement du cycle d’Otto défini comme le rapport  $\eta = \frac{W}{Q_{in}}$ , où  $W$  est le travail moteur produit et  $Q_{in}$ , la chaleur produite par la combustion.

1. Exprimer  $W$  en fonction de  $Q_{in}$  et  $Q_{out}$ , la chaleur expulsée par les produits de combustion.
2.  $Q_{in}$  correspond à la chaleur produite par la phase de combustion, qui élève la température du mélange {air+carburant} de  $T_2$  à  $T_3$ . Si  $C_v$  est la capacité calorifique du mélange, supposée indépendante de la température, exprimer  $Q_{in}$  en fonction de  $C_v$ ,  $T_2$  et  $T_3$ .
3.  $Q_{out}$  a lieu lorsque les gaz s’échappent, abaissant ainsi la température {air+carburant} de  $T_4$  à  $T_1$ . Exprimer  $Q_{out}$  en fonction de  $C_v$ ,  $T_1$  et  $T_4$ .
4. Exprimer  $\eta$  en fonction des températures du cycle.
5. Si on suppose que le mélange {air+carburant} se comporte comme un gaz parfait, simplifier l’expression obtenue pour  $\eta$  en utilisant les formules de Laplace (valables pour des transformations adiabatiques). On notera par ailleurs que  $V_1 \simeq V_4$  et  $V_2 \simeq V_3$ .

**Réponse :** 1.  $W = Q_{in} + Q_{out}$ . 2.  $Q_{in} = C_v(T_3 - T_2)$ . 3.  $Q_{out} = C_v(T_4 - T_1)$ . 4.  $\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$ . 5.  $\eta = 1 - \frac{T_4}{T_3}$ . C’est similaire à l’expression du rendement de Carnot, sauf qu’il n’y a pas de source froide ni de source chaude.

**Savoir faire**

- ✓ Les définitions!
- ✓ Appliquer la loi fondamentale de l'hydrostatique pour un fluide incompressible **ou** compressible.
- ✓ Manipuler les identités thermodynamiques fondamentales pour extraire les dérivées partielles pertinentes.
- ✓ Déterminer les grandeurs thermodynamiques et leurs variations au cours d'un cycle.

# Chapitre 4

## Généralités sur les transferts thermiques

Les transferts thermiques peuvent être dus à trois phénomènes physiques différents :

- la **convection**
- le **rayonnement**
- la **conduction thermique**.

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons principalement sur la conduction thermique, mais passons néanmoins brièvement en revue les caractéristiques de ces transferts.

### 4.1 Convection

#### Définition

La **convection** est le mode de transfert thermique qui implique des mouvements **macroscopiques** de la matière. La convection est donc **médiée par un fluide** (gaz ou liquide).

- ★ La convection peut avoir lieu au sein d'un fluide ou entre un fluide et un solide.
- ★ Il ne peut donc pas y avoir de convection dans le vide.
- ★ On appelle **convection naturelle** la convection qui est due à un gradient. Cela peut être un gradient de température, de pression ou de concentration par exemple.
- ★ On appelle **convection forcée** une convection qui est due à une autre source (artificielle) : un ventilateur, une turbine, etc...

#### Le cours en exemples 21: Exemples de convection

1. Donner un exemple de convection au sein d'un fluide.
2. Donner un exemple de convection entre un fluide et un solide.
3. Donner un exemple de convection naturelle.
4. Donner un exemple de convection forcée.

*Réponse :* 1. Une casserole d'eau sur un feu : il y a convection au sein de l'eau entre le bas de la casserole, chaud, et la surface libre de l'eau, moins chaude. 2. Il y a convection dans une pièce entre un radiateur et l'air. 3. Les deux cas ci-dessus sont des convections naturelles. 4. Un ventilateur ou une centrale de traitement d'air induit une convection forcée.

### Illustration 1: Ventilation

Dans la plupart des bâtiments modernes, la ventilation est assurée par une centrale de traitement d'air (CTA), de manière à forcer la convection afin que l'air chaud (ou froid) ne stagne pas en haut (ou en bas) du fait de la différence de densité : l'air chaud est moins dense que l'air froid. Une coupe typique montrant un système de ventilation est donnée figure 4.1.

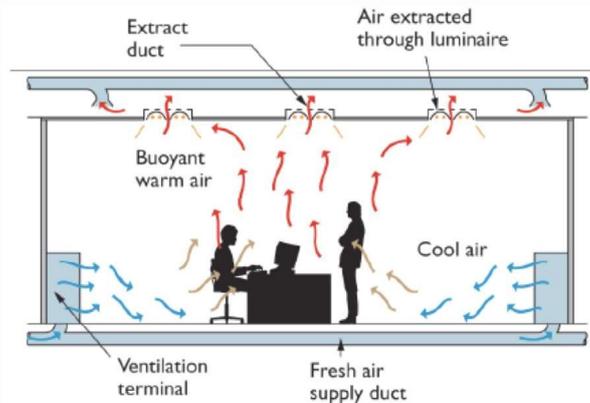


FIGURE 4.1 – Système de ventilation typique dans un immeuble via une centrale de traitement d'air (CTA). © Nuclear-power.

### Illustration 2: Badguir

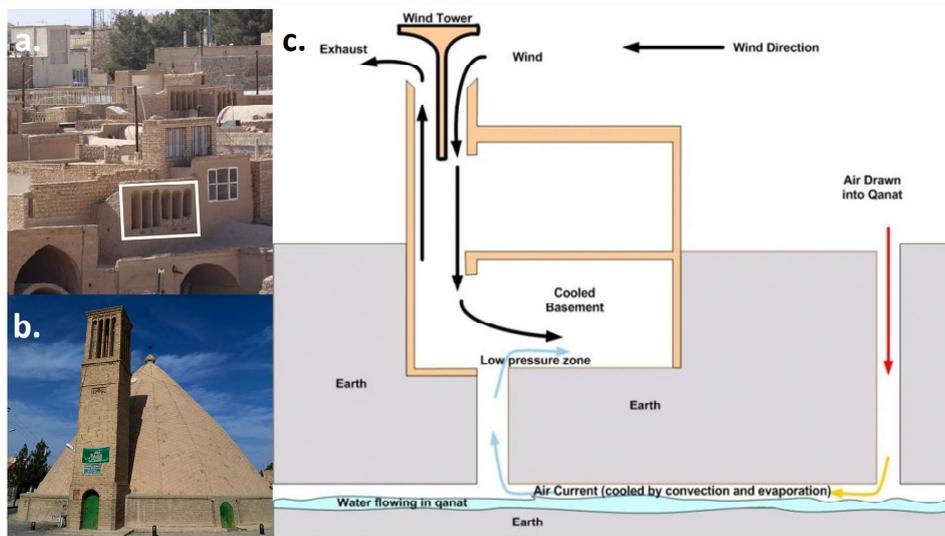


FIGURE 4.2 – **a.** Badguir en Iran. © Erika Alatalo. **b.** Tour à vent pour un réservoir d'eau à Isfahan (Iran). © Eric Lafforgue. **c.** Schéma de principe d'un badguir. © Solaripedia.

Les badguir ou tours à vent (figure 4.2.a et b) sont des éléments architecturaux que l'on trouve principalement en Iran et qui permettent d'avoir une convection naturelle dans les maisons. Il s'agit d'une ouverture située en hauteur, face au vent dominant. Lorsque le vent souffle, la différence de pression force l'air à l'intérieur de la maison vers le haut pour qu'il soit évacué. Une variante consiste à faire entrer dans la maison de l'air qui aura été préalablement refroidi par un cours d'eau souterrain et qui chasse l'air chaud de la maison (figure 4.2.c).

## 4.2 Rayonnement

### Définition

Le **rayonnement** est un mode de transfert thermique médié par des ondes électromagnétiques, d'une surface vers une autre surface. En effet, chaque objet émet un rayonnement caractéristique de la température  $T$ .

Pour un corps noir, un corps idéal qui est à la fois un parfait absorbeur et un émetteur parfait d'ondes électromagnétiques, la loi spectrale de rayonnement (c'est-à-dire en fonction de la longueur d'onde) est donnée par la **loi de Planck** :

$$E(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{k_B T \lambda}} - 1}, \quad (4.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde considérée et  $k_B$  est la constante de Boltzmann (figure 4.3).

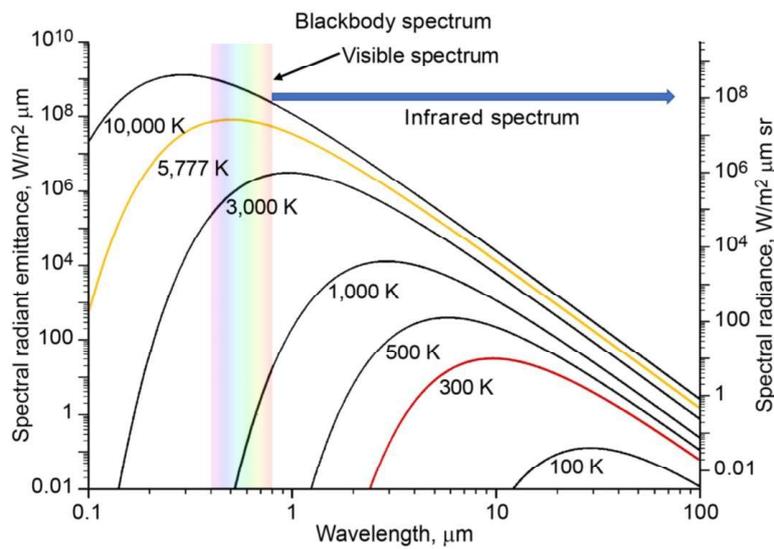


FIGURE 4.3 – Emission spectrale d'un corps noir en fonction de sa température. © Sun.org.

La longueur d'onde  $\lambda_{max}$  qui correspond au maximum d'émission est reliée à la température du corps noir via la **loi du déplacement de Wien** :

$$\lambda_{max}T = 1.898 \times 10^{-3} \text{ m.K.} \quad (4.2)$$

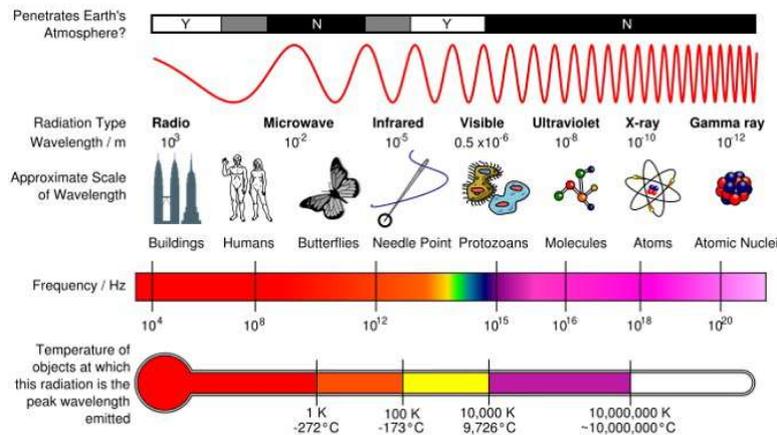


FIGURE 4.4 – Spectre électromagnétique. © Sun.org.

La puissance totale par unité de surface (de l'émetteur) émise par un corps noir à la température  $T$  obéit à la **loi de Stefan-Boltzmann** :

$$P = \sigma T^4, \quad (4.3)$$

où la constante de Stefan-Boltzmann vaut  $\sigma \approx 5.67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ .

- ★ Le rayonnement est le seul transfert thermique possible dans le vide.
- ★ Le rayonnement ne nécessite aucun support matériel. Il agit à distance.

#### Le cours en exemples 22: Rayonnement

1. Le Soleil a une température de 5778 K. À quelle longueur d'onde émet le Soleil ?
2. À quelle longueur d'onde émet le corps humain ?
3. Quel domaine de rayonnement va être important pour le rayonnement dans les villes ?

*Réponse :* 1. Le Soleil émet principalement dans le visible. 2. Le corps humain émet principalement dans l'infrarouge. 3. L'infrarouge.

## 4.3 Conduction thermique

### Définition

La **conduction thermique** est un transfert thermique qui a lieu dans un solide ou un fluide stationnaire (sans mouvement de fluide).

- ★ C'est un phénomène microscopique sans mouvement macroscopique de matière.
- ★ Il n'y a pas de conduction thermique dans le vide.
- ★ La conduction thermique est médiée par :
  - La conduction électronique : les électrons sont des porteurs de charge, mais peuvent également transporter de la chaleur. Dans beaucoup de matériaux, la conductivité thermique est directement reliée à la conductivité électrique.
  - Les phonons, c'est-à-dire les vibrations thermiques des solides.
  - Les collisions entre molécules (agitation thermique) au sein d'un fluide.

C'est ce phénomène que l'on va plus précisément étudier dans ce cours.