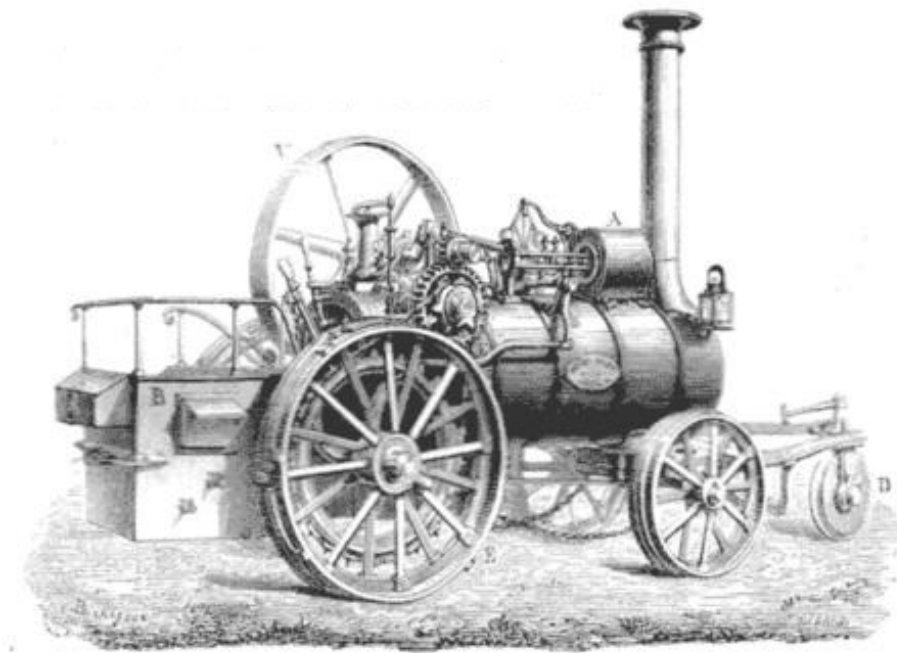


Thermodynamique et Phénomènes de transport



COURS DE L2 ET L3 BIO-CONCOURS

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

jean-luc.raimbault@u-psud.fr

PROGRAMME DE PHYSIQUE
de la voie B du concours commun d'accès aux écoles agronomique

Programme de physique du baccalauréat S	<i>Pré-requis général</i>
Mécanique du point dans un repère galiléen - principe fondamental de la dynamique - travail et puissance d'une force - énergie cinétique et potentielle	<i>Sont notamment au programme :</i> - les notions de forces conservatives et d'énergie mécanique, - le théorème de l'énergie cinétique en incluant le cas où certaines forces ne sont pas conservatives. <i>On se limitera aux coordonnées cartésiennes.</i> <i>Le théorème du moment cinétique est hors programme.</i> <i>La notion d'énergie potentielle ne sera utilisée que dans le cas unidimensionnel</i> <i>(ceci rend facultative l'utilisation de la notion de gradient d'une fonction de plusieurs variables).</i>
Notion de couple	<i>Moment d'une force par rapport à un axe fixe.</i> <i>L'utilisation du produit vectoriel pourra être évitée en utilisant la notion de bras de levier. On n'envisagera pas le cas d'un moment réparti (en volume, en surface...).</i> <i>Cette notion pourra être appliquée à l'équilibre d'un solide : nullité de la résultante des forces extérieures et nullité du moment résultant. Aucune autre connaissance n'est exigible.</i>
Statique des fluides	<i>Sont notamment au programme :</i> - la loi de l'hydrostatique, - l'évolution de la pression avec l'altitude dans un fluide pesant (cas unidimensionnel), - le théorème d'Archimède (admis sans démonstration). <i>Le calcul de forces pressantes nécessitant des intégrales multiples est hors programme.</i> <i>La détermination du point d'application d'une force pressante est hors programme.</i>
Loi d'Ohm et de Fourier pour des flux unidirectionnels	<i>Sont notamment au programme :</i> - la loi d'Ohm locale et la notion de conductivité électrique, - la loi de Fourier et la notion de conductivité thermique. <i>On se limitera à des problèmes monodimensionnels, plan, cylindrique ou sphérique et en régime permanent (le potentiel ne dépendant alors que d'une seule variable).</i>

	<p><i>Aucune connaissance sur l'équation de la chaleur ainsi que sur ses méthodes de résolution n'est exigible.</i></p>
<p>Premier principe de la thermodynamique Gaz parfaits Changement d'état d'un corps pur</p>	<p><i>Sont notamment au programme :</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - les notions d'énergie interne et d'enthalpie, - les notions de capacités thermiques à pression constante et à volume constant d'un gaz, - la notion de capacité thermique d'un solide ou d'un liquide incompressible et indilatable, - l'expression du travail et de la puissance d'une force de pression, - la notion de flux de chaleur, - la notion de température absolue (en kelvin) et de température en degré Celsius, - les lois d'état d'un gaz parfait : <ul style="list-style-type: none"> • relation entre pression, volume et température, • relation entre énergie interne et température, - la relation de Mayer portant sur la différence des capacités thermiques à pression et à volume constant d'un gaz parfait, - la notion de pression partielle, - la notion d'enthalpie de changement d'état d'un corps pur (à température et pression fixées), - le diagramme d'état (p,T) d'un corps pur, - la notion de point triple, <p><i>On admettra sans démonstration qu'en l'absence de couplage :</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - le flux de chaleur est dirigé de la plus forte vers la plus faible température, <p><i>L'expression du premier principe est limitée aux systèmes fermés.</i></p> <p><i>Toute description microscopique est hors programme.</i></p> <p><i>Le second principe et la notion d'entropie sont hors programme.</i></p> <p><i>Les fluides réels sont hors programme.</i></p>
<p>Réaction chimique d'ordre 1</p>	<p><i>Sont notamment au programme :</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - la notion de vitesse de réaction, - l'expression sous la forme d'une équation différentielle d'un phénomène répondant à une cinétique d'ordre 1. <p><i>Les réactions d'ordre supérieur et les techniques expérimentales de suivi des cinétiques chimiques sont hors programme.</i></p>

Table des matières

1	Gaz parfait	7
1.1	Modèle du gaz parfait	7
1.2	Energie interne du gaz parfait	8
1.3	Pression du gaz parfait	9
1.4	Température du gaz parfait	11
1.5	Equation d'état du gaz parfait	11
1.6	Mélange de gaz parfaits : loi de Dalton	12
1.7	Gaz parfaits polyatomiques	13
1.8	Exercices	13
1.8.1	Gaz d'électrons	13
1.8.2	Libre parcours moyen et effusion dans un gaz d'hélium	14
2	Premier principe de la thermodynamique	17
2.1	Premier principe de la thermodynamique	17
2.1.1	Enoncé	17
2.1.2	Vocabulaire	18
2.1.3	Remarques	21
2.2	Exemples de calcul de travail et quantité de chaleur	21
2.2.1	Rappels sur le gaz parfait	22
2.2.2	Transformation isotherme (gaz parfait)	22
2.2.3	Transformation adiabatique (gaz parfait)	23
2.2.4	Transformation isobare	24
2.2.5	Transformation isochore	24
2.2.6	Résumé pour le gaz parfait	25
2.3	Capacités thermiques	25
2.3.1	Définitions	25
2.3.2	Cas des gaz parfaits	26
2.3.3	Cas des solides et des liquides	26
2.4	Machines thermiques (hors-programme)	27
2.4.1	Généralités	27
2.4.2	Machines dithermes	28
2.5	Exercices	29
2.5.1	Cycle de transformations d'un gaz parfait diatomique	29
2.5.2	Transformations isothermes et adiabatiques	29
2.5.3	Piston mobile séparant 2 volumes	30
2.5.4	Moteur à explosion	30
2.5.5	Comparaisons de chaleurs massiques	31
2.5.6	Calorimétrie	31

3	Réaction chimique d'ordre 1	33
3.1	Vitesse de réaction et temps de demi-vie	33
3.2	Equations différentielles des réactions d'ordre 1	34
3.2.1	Cas sans terme source	34
3.2.2	Cas avec terme source	35
4	Phénomènes de transport	37
4.1	Introduction	37
4.2	Flux à travers une surface et vecteur densité de flux	38
4.3	Lois de Fick, d'Ohm et de Fourier	39
4.4	Equations de bilan	39
4.4.1	Bilan global de particules	39
4.4.2	Bilan local de particules	40
4.4.3	Bilans de charges électriques et de chaleur	41
4.4.4	Cas particuliers	41
4.5	Notion de résistance	42
4.6	Résumé	43
4.7	Exercices	43
4.7.1	Flux de chaleur en géométrie plane	43
4.7.2	Flux de chaleur en géométrie plane	44
4.7.3	Flux de chaleur en géométrie cylindrique stationnaire	44
4.7.4	Flux de chaleur en géométrie sphérique avec terme source uniforme	44
4.7.5	Bilan de charges électriques en géométrie plane	45
5	Changements d'état d'un corps pur	47
5.1	Notion de phase d'un corps pur	47
5.2	Diagrammes de phases d'un corps pur	47
5.3	Chaleur latente	51
5.4	Formule de Clapeyron	52
5.5	Exercices	53
5.5.1	Application de la formule de Duperray	53
5.5.2	Fusion de la glace à des températures négatives	53
5.5.3	Formule de Dupré	54
5.5.4	Chaleur latente et calorimétrie	54

Chapitre 1

Gaz parfait

Ce chapitre concerne la définition et l'étude des propriétés des gaz dits parfaits. Comme on le verra, le concept de *gaz parfait* est une idéalisation dont l'image physique la plus proche est celle des gaz très dilués (gaz à faibles pressions). Le domaine d'application de ce modèle des gaz parfaits est en fait beaucoup plus étendu que celui des " vrais " gaz, et s'étend plus généralement aux systèmes classiques¹ de particules (au sens de constituants) sans interactions.

A partir d'une image mécanique simplifiée du gaz parfait, nous commencerons par définir les 2 notions importantes d'*énergie interne* et de *pression d'un gaz parfait*. Une des vertus du modèle du gaz parfait est de pouvoir définir sans ambiguïté la notion de *température absolue*. Cette définition sera généralisée et utilisée pour toutes les phases condensées comme les gaz réels, les liquides ou les solides.

Nous établirons ensuite l'*équation d'état des gaz parfaits* que nous déclinerons sous la forme usuelle, $pV = N_{\text{moles}}RT$ mais également sous une forme équivalente mettant en jeu la densité d'atomes ou de molécules constituant le gaz.

Le chapitre sera clos par quelques remarques sur les *gaz parfaits polyatomiques* et sur les *mélanges de gaz parfaits*.

1.1 Modèle du gaz parfait

On observe que tous les gaz, quelles que soient leur composition, évoluent vers un même comportement physique lorsque leurs densités (ou leurs pressions) tendent vers 0. Cet état constitue l'état physique que l'on appelle *gaz parfait*.

Dans un gaz neutre électriquement, les interactions entre les atomes ou les molécules sont des forces répulsives de contact ou attractives de type Van der Waals. Dans les 2 cas, la portée de ces forces est assez faible à l'échelle des distances inter-atomiques, et toujours très inférieure à la distance moyenne entre les composants du gaz qui est d'autant plus grande que le gaz est dilué. On peut donc parler de gaz parfait, lorsque le critère suivant est vérifié :

$$\bar{d} \gg \bar{\delta}$$

où \bar{d} représente la distance moyenne entre les atomes ou molécules constituant le gaz et $\bar{\delta}$ la portée moyenne des forces d'interactions au sein du gaz.

1. C'est-à-dire obéissant à la mécanique classique (non quantique et non relativiste).

L'énergie potentielle moyenne d'interaction étant d'autant plus faible que la distance moyenne entre les atomes ou molécules du gaz est grande, on en déduit du point de vue énergétique qu'un gaz de faible densité est tel que son énergie cinétique moyenne domine très fortement l'énergie potentielle moyenne d'interaction :

$$\overline{E_c} \gg \overline{E_p}$$

Dans la limite du gaz parfait, l'énergie potentielle est totalement négligeable devant l'énergie cinétique, et on peut également dire qu'un gaz parfait est un gaz sans interactions.

Un gaz parfait étant sans interactions, les atomes ou molécules évoluent donc indépendamment les uns des autres selon des trajectoires rectilignes et ne changent brusquement de directions qu'à l'occasion des chocs entre les composants ou avec les parois contenant le gaz.

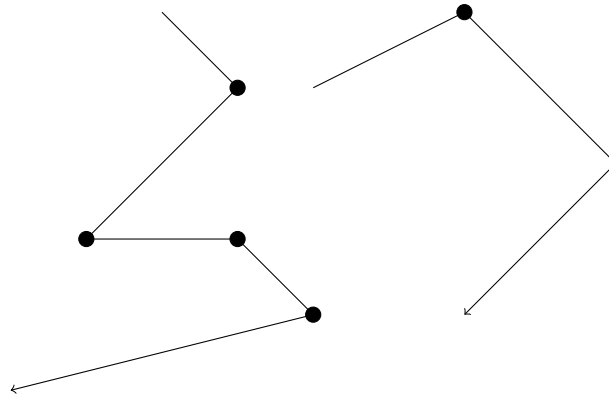


FIGURE 1.1 – Trajectoires des particules dans un gaz parfait. Les cercles noirs matérialisent les lieux des chocs entre particules.

Notons que l'application de ce modèle du gaz parfait, ne se limite pas qu'aux gaz constitués d'atomes ou molécules mais plus généralement à tout système dont les interactions entre composants peuvent être négligées. Ainsi, par exemple, on peut être amené à parler de gaz parfait d'électrons pour modéliser la conductivité des métaux dans certaines situations physiques². De plus la validité de cette limite du gaz parfait s'étend dans le cas des gaz réels bien au-delà de ce qu'une limite de basse densité pourrait nous faire intuitivement croire. On montre ainsi qu'à température ambiante, le modèle du gaz parfait fournit une très bonne description des gaz réels, même à la pression atmosphérique.

1.2 Energie interne du gaz parfait

Considérons un gaz parfait mono-atomique (comme l'argon, par exemple), constitué de N atomes de masses m . A un instant donné, le i -ème atome à une vitesse \vec{v}_i et le gaz étant supposé parfait, son énergie totale ou énergie interne notée traditionnellement, U , se réduit à l'énergie cinétique totale :

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$$

Dans un gaz, du fait des chocs entre atomes, il existe une distribution des modules des vitesses des atomes, de 0 à de très grandes valeurs³, à la fois entre les différents atomes à un instant

2. Même en négligeant les interactions coulombiennes entre les électrons, des effets dit d'échange, d'origine quantique, doivent toutefois être pris en compte aux très basses températures.

3. A priori limités seulement par la vitesse de la lumière.

donné, et également, au cours du temps, pour un atome donné. De plus, du fait des limites en résolution de l'appareillage, les mesures effectives des grandeurs physiques correspondent toujours à des moyennes temporelles et spatiales. Ces remarques montrent qu'il convient d'introduire la valeur moyenne $\overline{v^2}$ définie par la relation suivante :

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

$\sqrt{\overline{v^2}}$ est la *vitesse quadratique moyenne*⁴.

L'énergie interne du gaz parfait peut donc également s'écrire sous la forme :

$$U = N \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad \text{ou encore} \quad \frac{U}{N} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

Cette expression permet d'identifier une grandeur physique macroscopique (intensive), l'énergie interne par atome, U/N , avec la moyenne d'une grandeur microscopique, l'énergie cinétique, $\frac{1}{2} m v^2$, de chaque atome.

1.3 Pression du gaz parfait

Commençons par rappeler 2 notions de mécanique :

- la pression est définie en mécanique comme une force surfacique, ou de façon équivalente, comme une énergie volumique :

$$p = \frac{\text{Force}}{\text{Surface}} = \frac{\text{Energie}}{\text{Volume}}$$

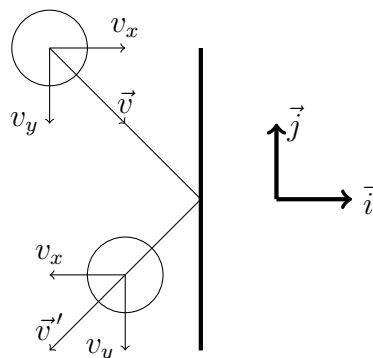
Les pressions s'exprime donc en $\text{N.m}^{-2} = \text{Pa}$ ou en J.m^{-3} .

- Le principe fondamental de la dynamique,

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d(m\vec{v})}{dt}$$

montre qu'une force correspond à une variation de quantité de mouvement par unité de temps.

Pour calculer la pression du gaz parfait, considérons 1 atome (ils sont tous équivalents dans un gaz parfait) entrant en collision avec une vitesse incidente \vec{v} sur une surface placée dans le gaz (cf. schéma). Dans l'hypothèse d'un choc élastique, l'atome est réfléchi par la surface avec une vitesse \vec{v}' , telle que $\|\vec{v}'\| = \|\vec{v}\|$ car l'énergie cinétique de l'électron n'est pas modifiée dans l'hypothèse d'une surface infiniment massive par rapport à l'atome.



⁴ Dans le cas des gaz parfaits, on montre que cette vitesse est différente du module de la vitesse moyenne, $\overline{v^2} \neq \overline{v}^2$, tout en en restant proche quantitativement.

La variation de quantité de mouvement de l'atome au cours du choc s'écrit (cf. schéma) :

$$\Delta(m\vec{v}) = m\vec{v}' - m\vec{v} = -2mv_x\vec{i}$$

On en déduit donc que la force exercée par l'atome sur la surface vaut :

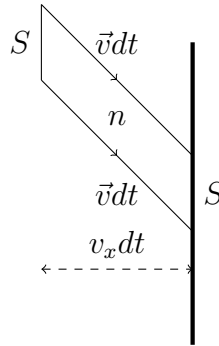
$$\vec{F}_{\text{atome}/S} = -\vec{F}_{S/\text{atome}} = -\frac{\Delta(m\vec{v})}{\Delta t} = +\frac{2mv_x\vec{i}}{\Delta t},$$

où Δt est le temps moyen d'une collision de l'atome avec la surface.

Pour estimer Δt , calculons le nombre d'atomes dN , de vitesse \vec{v} donnée, entrant en collision avec la surface d'aire S pendant un temps dt . Tous les atomes compris dans le cylindre de hauteur $v_x dt$ et d'aire de base S entrent en collision avec la surface (cf schéma). On en déduit donc que :

$$dN = nSv_x dt$$

où $n = N/V$ est la densité des atomes (nombre d'atomes par unité de volume).



Le temps moyen de collision d'un atome avec la surface est donc tel que $\Delta t = dt/dN = (nSv_x)^{-1}$. On en déduit l'expression suivante pour la pression :

$$p = \frac{\|\vec{F}_{\text{atome}/S}\|}{S} = 2mnv_x^2$$

Comme on l'a souligné plus haut, il existe une distribution des vitesses au sein d'un gaz, et il convient donc, d'une part, de remplacer v_x^2 par sa valeur moyenne $\overline{v_x^2}$, et d'autre part, de diviser la densité par 2, car les seuls atomes qui contribuent aux chocs sur la surface sont ceux ayant $v_x > 0$. On trouve donc finalement :

$$p = mn\overline{v_x^2}$$

Enfin, le gaz parfait étant par nature un milieu isotrope, aucune direction n'est privilégiée, de sorte que :

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad \text{donc} \quad \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$$

On obtient donc l'expression :

$$p = n\frac{1}{3}m\overline{v^2}$$

qui relie pression, densité et vitesse quadratique.

Comme $2U = Nm\overline{v^2}$ (section précédente) et $n = N/V$, la pression du gaz parfait est telle que :

$$p = \frac{2U}{3V},$$

relation qui met bien en évidence que la pression est une densité d'énergie.

1.4 Température du gaz parfait

Dans les sections précédentes, l'énergie interne U et la pression p ont pu être reliées à l'énergie cinétique moyenne $m\overline{v^2}/2$.

La température absolue T du gaz parfait est définie par la relation :

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$$

où $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est une constante universelle connue sous le nom de *constante de Boltzmann*. T s'exprime en kelvin (K) dans le système d'unités international. Nous montrerons plus loin que cette constante est reliée à la constante R des gaz parfait. Le facteur $3/2$ est introduit par commodité.

Cette définition montre que *la température est une mesure de l'agitation des atomes au sein du gaz*. On peut également en déduire une expression de la vitesse quadratique moyenne, v^* , en fonction de la température :

$$v^* = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

La vitesse quadratique moyenne est donc d'autant plus importante que la température est élevée (ce qui est normal puisque l'agitation atomique est alors plus grande) et inversement proportionnelle à la masse des constituants, ce qui est également cohérent. Notez bien qu'on ne doit pas imaginer cette vitesse comme une vitesse ayant une direction bien définie, mais à l'instar de la température, comme une (autre) mesure de l'agitation atomique (on parle d'agitation thermique), qui s'accompagne de mouvements sans direction privilégiée.

Cette définition de la température est également utilisée pour définir la température dans des situations plus générales, comme celles des gaz parfaits moléculaires ou des phases plus denses, à savoir les gaz réels, les liquides et les solides. Dans le cas du gaz parfait monoatomique $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = U/N$ où l'énergie interne U se réduit (puisque'il s'agit du gaz parfait) à l'énergie cinétique de translation : $U = U_{\text{translation}}$. Dans le cas des gaz moléculaires, d'autres degrés de libertés internes comme les vibrations ou rotations interviennent, et dans les phases denses, on ne peut plus négliger l'énergie potentielle. On a donc en général $U \neq U_{\text{translation}}$. Néanmoins - et la formule est ainsi universelle - on définit toujours la température à partir de la seule énergie interne de translation des constituants du système étudié :

$$\frac{3}{2}kT = \frac{U_{\text{translation}}}{N}$$

1.5 Equation d'état du gaz parfait

En combinant les 2 relations $pV = 2U/3$ et $U = 3NkT/2$, on obtient aussitôt *l'équation d'état des gaz parfaits* :

$$pV = NkT \quad \text{ou} \quad p = nkT$$

Notez que sous cette forme, N représente le nombre d'atomes et n la densité d'atomes.

On peut bien entendu passer du nombre d'atomes N aux nombre de moles d'atomes N_{moles} à l'aide de la constante d'Avogadro \mathcal{N}_A :

$$N = N_{\text{moles}} \mathcal{N}_A$$

et écrire l'équation d'état des gaz parfaits sous la forme :

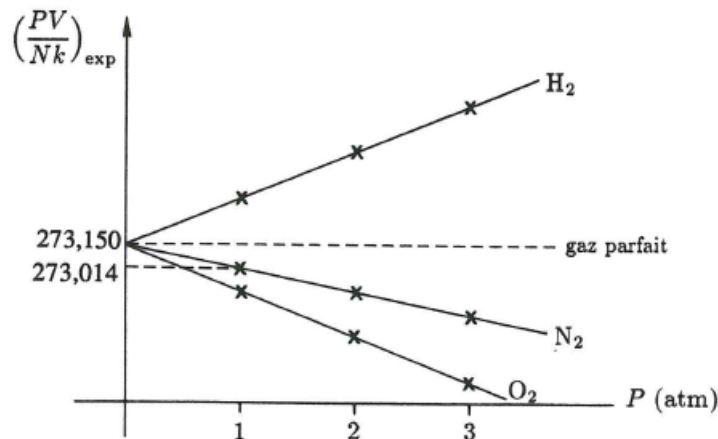
$$pV = N_{\text{moles}} RT \quad \text{ou} \quad p = n_{\text{moles}} RT$$

où n_{moles} est la densité (ou concentration) molaire et où on a introduit la constante des gaz parfaits :

$$R = k\mathcal{N}_A$$

En utilisant le fait que $\mathcal{N}_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, on pourra vérifier que l'on retrouve bien le résultat connu, $R = 8.31 \text{ J} \cdot (\text{K mol})^{-1}$.

La figure suivante présente la mesure du rapport pV/Nk en fonction de la pression pour 3 gaz en équilibre thermique avec 1 bain d'eau et de glace.



Le bain d'eau et de glace impose aux gaz la température de fusion de la glace, à savoir 0°C . Pour un gaz parfait, $pV/Nk = T$ qui devrait donc être constant et indépendant de la pression. Pour les gaz moléculaires représentés sur la figure, ce n'est pas le cas à pression finie, mais on notera toutefois que toutes les évolutions convergent vers la même valeur de T (à savoir 273,15) quand la pression tend vers 0, et cela quel que soit le gaz considéré. Cela confirme l'universalité du modèle du gaz parfait aux basses pressions, et établit la correspondance entre l'unité officielle de température, le Kelvin, et le degré Celsius :

$$T(^{\circ} K) = 273,15 + t(^{\circ} C)$$

On notera sur la figure que l'écart au comportement du gaz parfait reste très faible, même à la pression atmosphérique (N_2 à $p = 1 \text{ atm}$). Cela montre que la validité du modèle du gaz parfait n'est pas limitée aux très basses pressions.

1.6 Mélange de gaz parfaits : loi de Dalton

Considérons 2 gaz parfaits, a et b, en équilibre thermique, c'est-à-dire avec la même température, ils ont donc la même énergie cinétique moyenne :

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\overline{v_a^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_b^2}$$

En tant que gaz parfaits, les gaz a et b sont sans interactions, les chocs de leurs atomes sur une surface sont indépendants entre eux. On peut donc écrire :

$$pV = (N_a + N_b)kT = N_a kT + N_b kT \quad \Leftrightarrow \quad p = p_a + p_b$$

Ce résultat constitue la *loi de Dalton* : la pression totale du mélange est la somme des pressions partielles que chaque gaz exercerait s'il occupait seul le volume total.

1.7 Gaz parfaits polyatomiques

Dans le cas du gaz parfait monoatomique, on vu que :

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2}kT \quad (\text{gaz parfait monoatomique})$$

et on a souligné que dans ce cas $U = U_{\text{translation}}$, c'est-à-dire que seuls les mouvements de translations dans 3 directions orthogonales (selon Ox, Oy, Oz) contribuent à l'énergie interne. On dit que le système a *3 degrés de liberté*. Comme les 3 directions sont équivalentes, on dit encore que l'on peut associer une énergie de $kT/2$ par degré de liberté.

Sous certaines hypothèses pas trop restrictives, on peut montrer par une approche microscopique⁵ que le fait d'associer $kT/2$ par degré de liberté se généralise à des situations avec un nombre plus grand de degrés de liberté. Ce résultat est connu sous le nom de *théorème d'équipartition de l'énergie*.

Ainsi, pour des molécules diatomiques, que l'on peut se représenter de façon imagée comme des haltères, chaque molécule possède 6 degrés de liberté :

- 3 degrés de liberté de translation de son centre de gravité,
- 3 degrés de liberté de rotation de la molécule autour de 3 axes orthogonaux.

Dans les faits, la contribution quantitative à l'énergie de la rotation de la molécule di-atomique autour de l'axe reliant les 2 atomes est négligeable⁶, et on ne retient que 2 degrés de liberté de rotation.

L'énergie interne du gaz parfait di-atomique vérifie donc l'équation (5 degrés de liberté, $kT/2$ par degré de liberté) :

$$\frac{U}{N} = \frac{5}{2}kT \quad (\text{gaz parfait di-atomique})$$

Notez que puisque $U = U_{\text{translation}} + U_{\text{rotation}}$, ce résultat n'est pas contradictoire avec la relation de définition de la température $3kT/2 = U_{\text{translation}}/N$.

On retiendra que *pour le gaz parfait, l'énergie interne par atome ou molécule ne dépend que de la température*, quel que soit le nombre de degrés de liberté. On pourra donc écrire de façon générale :

$$U = N \ell kT \quad \text{ou} \quad U = N_{\text{moles}} \ell RT$$

où $\ell = 3/2$ pour le gaz parfait mono-atomique et $\ell = 5/2$ pour le gaz parfait di-atomique.

1.8 Exercices

1.8.1 Gaz d'électrons

On considère un récipient de volume $V = 10^{-3} \text{ m}^3$, à la température de 273 K, contenant un gaz d'électrons de densité de nombre $n = 10^{15} \text{ m}^{-3}$. On suppose le gaz à l'état d'équilibre.

1) Exprimer la distance moyenne, \bar{d} entre deux électrons voisins en fonction de la seule densité, n .

5. C'est l'approche de la physique statistique.

6. La raison technique est que le moment d'inertie par rapport à cet axe est beaucoup plus faible que les moments d'inertie par rapport aux 2 autres directions.

Avant d'effectuer le calcul dans le cas d'un volume, on considèrera d'abord le cas 1D où on supposera que les électrons sont répartis de façon équidistante sur un segment de longueur L , puis on généralisera cette approche à 2 et 3 dimensions d'espace.

2) Calculer l'énergie cinétique moyenne \bar{E}_c des électrons. En déduire leur vitesse quadratique moyenne v^* . On donne : $m = 9,11 \times 10^{-31}$ kg et la constante de Boltzmann : $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹.

3) Les électrons interagissent mutuellement par l'interaction électrostatique. Calculer l'énergie potentielle moyenne $\bar{E}_p = Ke^2/\bar{d}$ correspondant à l'interaction de deux électrons voisins. On donne : $K = 9 \times 10^9$ S.I., $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C.

Comparer \bar{E}_p à \bar{E}_c . L'approximation des gaz parfaits est-elle justifiée ?

4) Calculer la pression p du gaz d'électrons.

5) Reprendre le problème pour $T = 10$ K.

1.8.2 Libre parcours moyen et effusion dans un gaz d'hélium

On place dans un récipient une mole d'atomes d'hélium assimilé à un gaz parfait, de masse molaire $M_{mol} = 4$ g.mol⁻¹, dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273$ K et $p = 10^5$ Pa).

1) Déterminer la densité de ce gaz d'atomes et en déduire la distance moyenne entre deux atomes voisins.

2) Calculer l'énergie cinétique moyenne des atomes d'hélium et en déduire leur vitesse quadratique moyenne v^* .

On veut calculer le *libre parcours moyen* des atomes d'hélium, noté \bar{l} , représentant la distance moyenne parcourue par chaque atome avant d'entrer en collision avec un autre atome. Pour cela, on doit tenir compte du rayon fini des atomes, qu'on note r_0 . Les atomes sont ainsi représentés par des sphères de rayon r_0 .

3) Calculer le volume du cylindre décrit par chaque atome pendant le libre parcours moyen (on approximera la base du cylindre par la section de la sphère).

4) On suppose que tous les atomes du récipient décrivent des cylindres, la juxtaposition de ceux-ci formant le volume V du récipient.

Exprimer \bar{l} en fonction de N , V et r_0 .

Calculer la valeur de \bar{l} , sachant que $r_0 = 2,5 \times 10^{-10}$ m.

Comparer \bar{l} à la distance moyenne entre deux atomes voisins. Conclusion ?

La paroi du récipient est percée d'un petit trou circulaire de surface $s = 10^{-12}$ m². A l'extérieur du récipient règne le vide. On veut déterminer la loi d'évolution dans le temps du nombre des atomes d'hélium du récipient, due à la fuite provoquée par le trou.

On utilise l'approximation suivante. On suppose que les atomes qui quittent le récipient ont tous une vitesse orthogonale à la surface s du trou et se trouvent dans le cylindre de base s ; leur vitesse est $v = v^*/2$, où v^* est la vitesse quadratique moyenne des atomes et le facteur 1/2 tient compte de la moyenne effectuée préalablement sur l'angle d'incidence par rapport à la paroi. On désignera par $N \equiv N(t)$ le nombre des atomes contenus dans le récipient à l'instant t et par N_0 leur nombre à l'instant initial $t = 0$. On supposera aussi que la température du récipient ne change pas notablement au cours du temps.

5) Calculer le nombre des atomes contenus dans le cylindre de base s et de hauteur égale à vdt , dt étant un temps infinitésimal pendant lequel ces atomes sont susceptibles de quitter le récipient.

6) En observant que seuls les atomes dont la vitesse est dirigée vers le trou peuvent sortir et en supposant que leur nombre est égal au nombre des atomes dont la vitesse est dirigée en sens inverse, donner l'expression du nombre algébrique dN des atomes qui quittent le récipient pendant le temps dt .

7) Résoudre l'équation différentielle obtenue pour $N(t)$ et donner la loi d'évolution de $N(t)$ en fonction du temps.

8) Au bout de combien de temps N diminue de moitié ?

9) Que devient la pression à l'intérieur du récipient au bout de la même période ?

Chapitre 2

Premier principe de la thermodynamique

En mécanique, on étudie des systèmes dont la composition, le volume et la température ne changent pas au cours du temps. Lorsque ces différents paramètres viennent à varier, l'approche mécanique doit être complétée par une étude plus générale. On montre que cela passe par la prise en compte de degrés de liberté microscopiques qui se traduiront à notre échelle par les notions d'énergie interne et de quantité de chaleur.

L'objet de la thermodynamique est l'étude des propriétés d'équilibre et d'évolution de ces systèmes plus généraux. Les applications de la thermodynamique sont très nombreuses depuis les systèmes physiques à proprement parler comme les machines thermiques (moteur thermique, pompe à chaleur, réfrigérateurs ...) jusqu'aux systèmes biologiques. Cette science s'est progressivement constituée sous forme axiomatique et repose sur deux principes¹ généraux dont le premier correspond à un principe de conservation d'énergie généralisée tandis que le second précise les contraintes liées à l'évolution des systèmes.

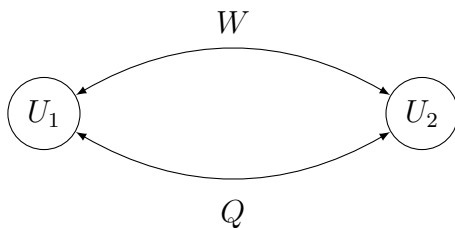
Le programme de votre concours se limite à l'étude du 1er principe et à ses applications. La notion de température ainsi que les résultats sur le gaz parfait sont supposés connus.

2.1 Premier principe de la thermodynamique

2.1.1 Énoncé

Lors d'une transformation entre 2 états d'équilibre d'un système fermé, la variation d'énergie interne, $U_2 - U_1$, est égale à la somme algébrique :

- des travaux, W , des forces extérieures non-conservatives appliquées au système,
- de la quantité de chaleur, Q , échangée avec le milieu extérieur.



1. Il faut adjoindre un troisième principe pour traiter les systèmes à très basses températures qui nécessitent une approche quantique.

Symboliquement, cet énoncé peut s'écrire sous la forme :

$$U_2 - U_1 = W + Q$$

où U_1 représente l'énergie interne de l'état initial, U_2 , l'énergie interne de l'état final, W , le travail des forces extérieures et Q la quantité de chaleur.

Par convention, on compte positivement ce qui est reçu en travail et en chaleur par le système, et négativement ce que le système cède au milieu extérieur.

2.1.2 Vocabulaire

Tous les termes de l'énoncé sont importants et doivent être précisés :

1. *Système fermé* : système dont le nombre de constituants (atomes, molécules, particules ...) est constant.

Il existe une formulation du 1er principe (hors-programme) pour les systèmes ouverts (dont la masse peut varier) qui met en jeu la notion d'enthalpie.

2. *Etat d'équilibre* : état pour lequel les valeurs des variables thermodynamiques (V , T , p , ...) sont bien définies, c'est-à-dire non fluctuantes sur les échelles de temps étudiés. Le 1er principe ne s'applique qu'entre états d'équilibre.

3. *Transformation entre états d'équilibre* : il y a transformation lorsque l'état d'équilibre d'un système change. Par exemple, en faisant varier le volume du système ou en le chauffant, le système perturbé passe temporairement hors-équilibre jusqu'à éventuellement évoluer vers un nouvel état d'équilibre où les variables thermodynamiques prennent de nouvelles valeurs.

Dans certaines situations, on peut transformer le système de façon qu'il soit à chaque instant dans un état proche de l'équilibre et tel qu'en renversant la perturbation le système puisse retourner à l'état d'équilibre précédent : on parle de transformation *réversible*. Par exemple, si on veut faire varier le volume du système au cours d'une transformation réversible, on fera varier le volume de façon très progressive. A contrario, la détente brusque d'un gaz d'un récipient dans un autre est un exemple de transformation *irréversible*.

Les transformations pour lesquelles les états initiaux et finaux sont identiques sont appelées *cycles*. Dans ce cas, $U_2 = U_1$ et le 1er principe s'écrit :

$$W + Q = 0 \quad (\text{cycle})$$

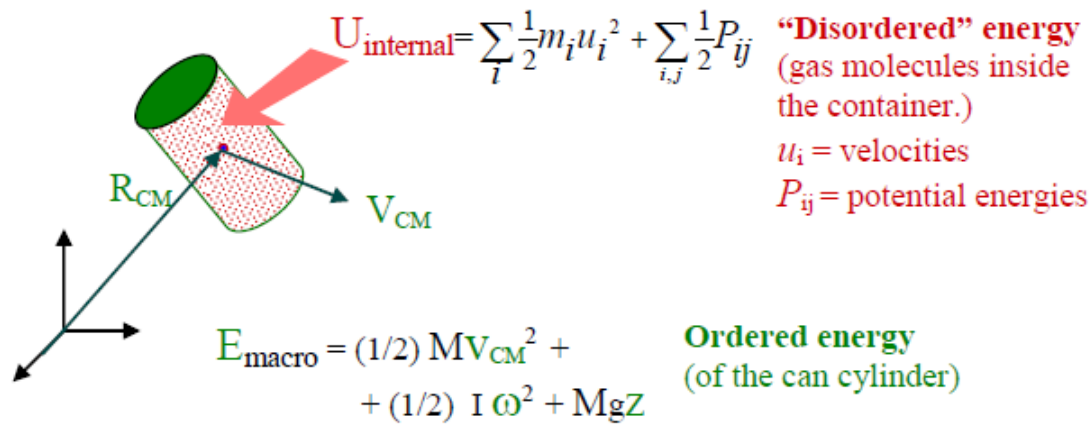
4. *Energie interne* : l'énergie totale d'un système peut en général se séparer entre une partie définie à une échelle macroscopique et une autre partie définie à l'échelle microscopique :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{macroscopique}} + E_{\text{microscopique}}$$

La figure ci-dessous illustre une situation typique où le système étudié consiste en des molécules contenues dans un récipient qui est lui-même en mouvement par rapport à un référentiel d'étude fixe.

D'une façon générale :

- l'énergie macroscopique s'identifie avec l'énergie mécanique, somme de l'énergie cinétique associée au mouvement d'ensemble des particules et de l'énergie potentielle, associée au travail des forces extérieures au système,



- l'énergie microscopique, ou énergie interne, que nous noterons U , comprend l'énergie cinétique des particules dans un référentiel où elles sont globalement au repos² et l'énergie d'interaction entre ces particules.

Selon les gammes d'énergies mises en jeu, l'énergie d'interaction entre les particules peut-être interprétée comme de l'énergie de liaison chimique (interactions entre atomes, quelques eV), de l'énergie d'ionisation (interactions entre les électrons et noyaux des atomes, quelques dizaines à centaines d'eV) ou de l'énergie nucléaire (interactions entre neutrons et protons, quelques millions à centaines de millions d'eV)³.

En mécanique, on considère en général que l'énergie microscopique ne varie pas au cours du mouvement et la variation d'énergie totale correspond donc à la seule variation d'énergie macroscopique, c'est-à-dire à la variation de l'énergie mécanique :

$$\Delta E_{\text{totale}} = \Delta E_{\text{macroscopique}} \equiv \Delta E_{\text{mecanique}}$$

En thermodynamique, a contrario, on s'intéresse généralement à des systèmes globalement au repos dans le référentiel d'étude, mais dont les particules sont en mouvement au niveau microscopique. Dans ce cas, c'est l'énergie macroscopique qui est constante et la variation de l'énergie totale correspond à la variation de l'énergie microscopique, c'est-à-dire à la variation de l'énergie interne :

$$\Delta E_{\text{totale}} = \Delta E_{\text{microscopique}} \equiv \Delta U$$

Le calcul explicite de l'énergie interne d'un système est un problème généralement difficile. En effet, une mole de matière comprend un très grand nombre d'atomes ou de molécules qui peuvent exister dans un nombre encore plus grand de configurations microscopiques différentes. La valeur de l'énergie interne dans un état macroscopique déterminé, résulte de la moyenne de l'énergie de toutes ces configurations microscopiques pondérées par un poids statistique adéquat⁴. Comme on le verra dans les applications, bien souvent en thermodynamique, on ne cherche pas à déterminer explicitement l'énergie interne, mais on utilise le 1er principe et les informations sur le travail et la quantité de chaleur échangés au cours de la transformation étudiée, pour en déduire les variations d'énergie interne.

2. Plus précisément, c'est ce qu'on appelle en physique, le référentiel du "centre de masse", tel que la quantité de mouvement totale des particules composant le système est nulle.

3. L'électron-volt (eV) est l'énergie cinétique acquise par un électron lorsqu'il est accéléré sous une différence de potentiel de 1 volt, 1 eV = 1.602 J.

4. Cette approche est celle de la physique statistique.

5. *Travail des forces non-conservatives* : les forces conservatives sont les forces pour lesquelles le travail ne dépend pas du chemin suivi mais seulement des extrémités du chemin. Les force de gravitation et les forces de rappel linéaires des oscillateurs sont des exemples de forces conservatives.

Les forces vérifiant cette propriété sont dites conservatives car l'énergie mécanique du système se conserve au cours du mouvement dans ce cas. Dans le cas contraire, on parle de forces non-conservatives.

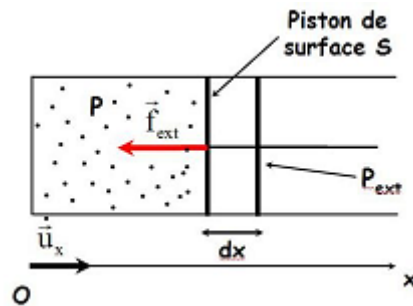
Le 1er principe de la thermodynamique ne met en jeu dans son énoncé que le travail des forces extérieures non-conservatives. Le travail des forces extérieures conservatives, s'il y en a, est inclus dans l'énergie mécanique.

Forces de pression

Les forces de pression s'exerçant sur un gaz sont un exemple important de forces non-conservatives. Dans le cas où la pression extérieure est exercée par un piston de surface S , le travail correspondant s'écrit :

$$\delta W = -f_{\text{ext}} dx = -p_{\text{ext}} S dx = -p_{\text{ext}} dV$$

où $dV \equiv S dx$ est la variation de volume créée par le déplacement du piston sur une longueur dx .



On notera que la convention de signe est respectée grâce au signe - : une diminution de volume ($dV < 0$) conduit bien à une augmentation du travail ($\delta W > 0$), le gaz reçoit du travail des forces de pression extérieures.

Si la transformation est réversible, la pression extérieure est égale à la pression intérieure p au sein du gaz à tout instant de la transformation : $p_{\text{ext}} = p$ et l'on peut écrire

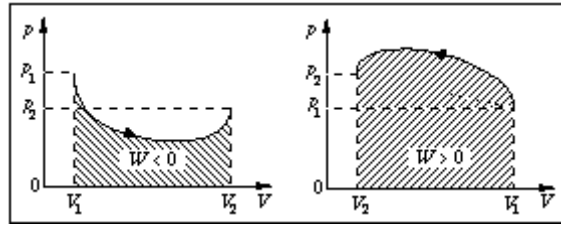
$$\delta W = -p dV \quad (\text{transformation réversible})$$

La pression du gaz étant une fonction du volume : $p = p(V)$, on peut intégrer cette expression entre 2 états 1 et 2 de la transformation :

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (\text{transformation réversible})$$

Le travail de 1 à 2 est donc l'opposé de l'aire sous la courbe de la fonction $V \mapsto p(V)$ représentée dans le plan (V, p) du diagramme de Clapeyron (cf. figure).

6. *Quantité de chaleur* : à la différence du cas précédent où l'échange d'énergie du système avec l'extérieur se faisait de façon ordonnée (le piston pousse toutes les molécules du gaz dans la même direction), un échange d'énergie désordonné entre le système et l'extérieur correspond à un échange de chaleur. De façon intuitive, lorsqu'on met en contact 2 corps à des températures différentes, les molécules du corps à la température la plus



élevée transmettent une partie de leur énergie cinétique aux molécules du corps à la température la plus basse via la surface de contact entre les 2 corps. Ces chocs aléatoires des molécules d'un corps à l'autre correspondent au transfert d'une certaine quantité de chaleur du corps chaud vers le corps froid.

On distingue en général 3 mécanismes différents de transfert de chaleur (on dit aussi transfert thermique) :

- transfert thermique par *conduction*, sans transport de matière, décrit par la loi de Fourier,
- transfert thermique par *convection*, lié à des déplacements de matière au sein des fluides, décrit par les lois de la mécanique des fluides,
- transfert thermique par *rayonnement*, lié à l'émission et à l'absorption d'ondes électromagnétiques, décrit par la mécanique quantique.

2.1.3 Remarques

1. *Forme infinitésimale du 1er principe* : entre 2 états d'équilibre infiniment proche, il est courant d'écrire le 1er principe sous la forme suivante :

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

La différence de notation utilisée pour désigner la variation d'énergie interne, dU , et les variations de travail et de chaleur, δW et δQ est introduite pour souligner le fait déjà noté que l'énergie interne ne dépend que de l'état dans lequel se trouve le système (on dit d'ailleurs que c'est une *fonction d'état*), alors qu'il n'est pas possible d'associer un travail ou une quantité de chaleur à un état donné du système : parler de Q_1, Q_2, W_1 ou W_2 n'a aucun sens.

Autrement dit, le travail (ou la quantité de chaleur) échangé(e) entre 2 états 1 et 2 dépend de la transformation envisagée pour joindre les 2 états, tandis que $W + Q$, c'est-à-dire la variation d'énergie interne, n'en dépend pas. On peut donc écrire :

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 \equiv \Delta U \quad \text{mais seulement} \quad W = \int_1^2 \delta W \quad \text{et} \quad Q = \int_1^2 \delta Q$$

2. *Formulation plus générale du 1er principe* : $\Delta U = W + Q$ est la formulation du 1er principe dans le cadre strict de la thermodynamique, c'est-à-dire pour les systèmes dont l'énergie mécanique (macroscopique) ne varie pas. Une formulation plus générale s'écrit :

$$\Delta U + \Delta E_{\text{mécanique}} = W + Q$$

Par exemple, on devrait utiliser cette formulation si on déplaçait le gaz actionné par un piston considéré plus haut dans un champ de pesanteur.

2.2 Exemples de calcul de travail et quantité de chaleur

Dans cette section, nous allons donner quelques exemples d'applications du 1er principe à des corps subissant différents types de transformations réversibles. Les seules forces extérieures

appliquées sont supposées être des forces de pression. Certains résultats sont généraux, d'autres ne s'appliquent qu'aux gaz parfaits.

2.2.1 Rappels sur le gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, à savoir :

$$U_{\text{GP}} = n \ell RT$$

où n est le nombre de moles, R la constante des gaz parfaits et ℓ est une constante reliée au nombre de degrés de liberté du gaz étudié. En particulier, $\ell = 3/2$ pour un gaz parfait monoatomique et $\ell = 5/2$ pour un gaz parfait di-atomique.

La variation d'énergie interne pour un gaz parfait entre 2 états d'équilibre de température initiale T_1 et finale T_2 , peut donc s'écrire :

$$\Delta U_{\text{GP}} = n \ell R \Delta T$$

où $\Delta T = T_2 - T_1$.

L'équation d'état du gaz parfait (mono ou di-atomique) s'écrit sous la forme :

$$pV = nRT \quad \text{ou} \quad pV = Nk_B T$$

où N désigne maintenant le nombre de particules et $k_B = R/\mathcal{N}_A$ la constante de Boltzmann (\mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro).

2.2.2 Transformation isotherme (gaz parfait)

La température n'évolue pas lors de la transformation isotherme $1 \rightarrow 2$: $T_1 = T = T_2$.

Travail des forces de pression

$$W_{\text{isotherme}} = - \int_1^2 p dV = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = +nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

La dernière égalité étant obtenue à partir de l'équation d'état du gaz parfait sous l'hypothèse isotherme : $p_1 V_1 = p_2 V_2 = nRT$.

Le gaz reçoit donc du travail ($W > 0$) lors d'une compression ($V_2 < V_1$) isotherme, ce qui correspond bien à l'intuition physique.

Quantité de chaleur

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température qui ne varie pas lors d'une transformation isotherme. On a donc $\Delta U = 0$ et par application du 1er principe :

$$Q_{\text{isotherme}} = -W_{\text{isotherme}} = +nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Notez qu'il peut donc y avoir échange de chaleur sans variation de température. Les notions de température et de chaleur, que le langage courant tend à confondre, sont des concepts différents en physique.

2.2.3 Transformation adiabatique (gaz parfait)

Il n'y a pas d'échange de chaleur lors d'une transformation adiabatique : $Q = 0$.

Loi de Laplace

Pour un gaz parfait, $U = n \ell RT$. Or, d'après l'équation d'état, $pV = nRT$, donc $U = \ell pV$. On en déduit aussitôt que :

$$dU = \ell V dp + \ell p dV$$

Par ailleurs, dans le cas d'une transformation adiabatique, le 1er principe de la thermodynamique se réduit à l'expression :

$$dU = \delta W = -p dV$$

En combinant les 2 expressions, on obtient donc l'égalité :

$$\frac{dp}{p} + \frac{\ell + 1}{\ell} \frac{dV}{V} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad d(\ln(pV^\gamma)) = 0$$

où on a introduit l'indice (ou coefficient) adiabatique $\gamma = (\ell + 1)/\ell = 1 + 1/\ell > 1$.

La dernière égalité implique le résultat

$$pV^\gamma = \text{Cte},$$

qui constitue la *loi de Laplace*. On peut remarquer que les transformations isothermes ($pV = \text{Cte}$) correspondraient à la limite $\gamma = 1$.

Travail des forces de pression

Lors d'une transformation adiabatique entre 2 états 1 et 2, l'équation de Laplace s'écrit $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$. On obtient donc :

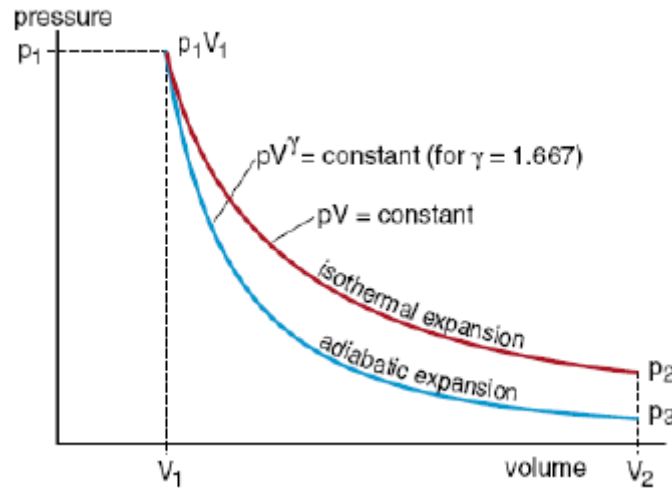
$$W_{\text{adiabatique}} = - \int_1^2 p dV = -p_1 V_1^\gamma \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} = -\frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - 1 \right)$$

Utilisons ce résultat pour discuter par exemple le cas d'une détente adiabatique ($V_2 > V_1$). Dans ce cas, puisque $\gamma > 1$, le gaz fournit du travail ($W < 0$) au milieu extérieur. Remarquons par ailleurs que la transformation étant adiabatique et le gaz parfait, on a aussi par application du 1er principe :

$$W_{\text{adiabatique}} = \Delta U = n \ell R (T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

où on a utilisé dans la dernière égalité la relation entre γ et ℓ ($\ell = 1/(\gamma-1)$). Le travail des forces de pression étant négatif, on en déduit que la température du gaz doit baisser ($T_2 < T_1$) lors d'une détente adiabatique. C'est d'ailleurs un moyen pratique pour refroidir les gaz, voire les liquéfier. Cet exemple illustre la situation réciproque de celle rencontrée dans les transformations isothermes : il peut y avoir variation de température sans échange de chaleur.

A titre de remarque supplémentaire, notons que la pression est une fonction décroissante du volume aussi bien pour les transformations isothermes ($p \sim V^{-1}$) que pour les transformations adiabatiques ($p \sim V^{-\gamma}$). Cependant, comme $\gamma > 1$, entre 2 états d'équilibre donnés, la pression décroît plus rapidement dans le cas des transformations adiabatiques de sorte que le travail échangé avec le milieu extérieur est plus faible (en module) pour les transformations adiabatiques que pour les transformations isothermes : $|W_{\text{adiabatique}}| < |W_{\text{isotherme}}|$ (cf. la représentation des fonctions $p(V)$ dans le diagramme de Clapeyron).



2.2.4 Transformation isobare

La pression n'évolue pas lors d'une transformation isobare : $p_1 = p = p_2$. Ces transformations sont importantes pour tous les dispositifs pratiques très courants réalisés à pression atmosphérique constante.

Travail des forces de pression

Le travail des forces de pression est immédiat :

$$W_{\text{isobare}} = - \int_1^2 p dV = -p \int_1^2 dV = -p(V_2 - V_1)$$

Quantité de chaleur

Par application du 1er principe, on peut écrire :

$$U_2 - U_1 = -p(V_2 - V_1) + Q_{\text{isobare}}$$

En introduisant l'enthalpie, H , définie par la relation : $H \equiv U + pV$, on obtient :

$$Q_{\text{isobare}} = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Ainsi la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur lors d'une transformation isobare s'identifie avec la variation d'enthalpie du système.

Cas des gaz parfaits

Dans le cas du gaz parfait, l'enthalpie vaut :

$$H_{\text{GP}} = n\ell RT + nRT = n(\ell + 1)RT$$

et le transfert de chaleur peut s'écrire sous la forme :

$$Q_{\text{isobare,GP}} = n(\ell + 1)R\Delta T = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}\Delta T$$

2.2.5 Transformation isochore

Le volume ne varie pas lors d'une transformation isochore : $V_1 = V = V_2$.

Travail des forces de pression

Le volume ne variant pas, $dV \equiv 0$ lors d'une transformation isochore et, par intégration :

$$W_{\text{isochore}} = - \int_1^2 p dV = 0$$

Quantité de chaleur

Par application du 1er principe, on obtient aussitôt :

$$Q_{\text{isochore}} = \Delta U,$$

Cas des gaz parfaits

Dans le cas du gaz parfait, la quantité de chaleur échangée peut être reliée directement à la variation de température :

$$Q_{\text{isochore,GP}} = n\ell R\Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1}\Delta T$$

2.2.6 Résumé pour le gaz parfait

Le tableau ci-dessous résume les résultats pour les 4 transformations étudiées dans le cas des gaz parfaits :

	W	Q	ΔU
isotherme	$-nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = +nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$	$-W$	0
adiabatique	$\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} - 1 \right) = \Delta U$	0	$\frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T$
isobare	$-p\Delta V$	$\Delta H = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \Delta T$	$\frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T$
isochore	0	ΔU	$\frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T$

2.3 Capacités thermiques

2.3.1 Définitions

Par définition la capacité thermique (on dit aussi capacité calorifique) d'un corps est la quantité de chaleur qu'il faut lui apporter pour augmenter sa température d'un kelvin. Les capacités thermiques s'expriment donc en J.K^{-1} .

Dans la section précédente, nous avons vu que le transfert de chaleur est directement relié aux variations d'énergie interne et aux variations d'enthalpie dans le cas, respectivement,

des transformations isochores et isobares. En conséquence, les capacités thermiques à volume constant, C_V , ou à pression constante, C_p sont définies par les relations suivantes :

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Les capacités thermiques sont des grandeurs extensives, c'est-à-dire d'autant plus importantes que le corps étudié comprend un grand volume de matière. On peut bien entendu définir des grandeurs intensives (parfois appelées capacités ou chaleurs spécifiques) rapportées à la masse, m , au volume, V ou au nombre de moles, n , du corps étudié :

$$\begin{array}{lll} C_V/m & \text{capacité thermique massique} & (\text{J.K}^{-1}\text{kg}^{-1}) \\ C_V/V & \text{capacité thermique volumique} & (\text{J.K}^{-1}\text{m}^{-3}) \\ C_V/n & \text{capacité thermique molaire} & (\text{J.K}^{-1}\text{mole}^{-1}) \end{array}$$

Les mêmes définitions s'appliquent bien sûr aux capacités thermiques à pression constante.

Notons enfin que les calories sont parfois utilisées à la place des joules dans les unités des capacités thermiques (1 cal = 4.18 J), la calorie étant la quantité d'énergie à apporter pour élever la température de 1 g d'eau de 1 degré. Autrement dit, la chaleur massique de l'eau vaut 4.18 J.K⁻¹g⁻¹.

2.3.2 Cas des gaz parfaits

Dans le cas des gaz parfaits, on a $U = n\ell RT$ et $H = n(\ell + 1)RT$. On en déduit aussitôt :

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = n\ell R = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = n(\ell + 1)R = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$$

On remarquera que :

$$C_p - C_V = nR \quad \text{et} \quad \frac{C_p}{C_V} = \gamma$$

ce qui constituent *les relations de Mayer*, qui permettent de déterminer C_p connaissant C_V ou vice versa.

2.3.3 Cas des solides et des liquides

Les liquides (quasiment incompressibles) et les solides soumis aux forces pressantes ne présentent que de très faibles variations de volume. On peut montrer qu'il en résulte de très faibles différences entre C_p et C_V :

$$C_p \approx C_V \equiv C \quad (\text{solides et liquides})$$

D'une façon générale, du fait de l'existence d'une équation d'état reliant p, V et T pour les corps purs, 2 variables indépendantes, T et V par exemple, suffisent pour caractériser un état du système. Au cours d'une transformation entre l'état (T, V) et l'état proche $(T + dT, V + dV)$, la variation d'énergie interne dU s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \approx \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$$

puisque $dV \approx 0$ pour les solides et les liquides.

Si les seules forces extérieures agissantes sont des forces de pression, $\delta W = -p dV \approx 0$, puisque $dV \approx 0$ pour les liquides et les solides. Il en résulte par le 1er principe que $dU \approx \delta Q$. En résumé, on pourra donc écrire :

$$dU = \delta Q = C dT \quad (\text{solides et liquides})$$

Les variations de la capacité calorifique C avec la température peuvent être importantes si on considère un domaine de variations de température suffisamment étendu. Dans le cas des solides, on montre toutefois que la capacité calorifique molaire vaut environ $3R$ pour la majorité des solides, au-delà d'une température critique qui dépend de chaque solide⁵.

2.4 Machines thermiques (hors-programme)

Les machines thermiques sont des dispositifs capables de convertir du travail en chaleur ou de la chaleur en travail en utilisant un fluide auquel on fait subir des transformations cycliques. Parmi de nombreux exemples, on peut citer entre autres les moteurs à combustion, les réfrigérateurs, les pompes à chaleur, etc.

Les machines thermiques ne sont pas explicitement à votre programme mais constituent des exemples intéressants qui illustrent l'application des principes de la thermodynamique. On se contentera dans ce cours de présenter le principe de fonctionnement des machines dithermes, c'est-à-dire des machines en contact avec 2 sources de chaleur à 2 températures différentes. Plusieurs exemples de machines thermiques seront traitées en travaux dirigés.

2.4.1 Généralités

L'application du premier principe dans le cas des transformations cycliques conduit à l'égalité :

$$W + Q = 0$$

Cette égalité laisse penser qu'une machine thermique peut transformer toute la chaleur reçue ($Q > 0$) en travail fourni ($W < 0$), ou inversement que tout le travail reçu ($W > 0$) peut être transformé en chaleur fournie ($Q < 0$). En fait, il n'en est rien, car il existe des contraintes supplémentaires sur Q que précise le second principe de la thermodynamique. D'une façon générale, la conversion *totale* de chaleur en travail n'est pas possible⁶, une partie de l'énergie désordonnée associée à la chaleur est irrémédiablement perdue dans tout mécanisme de conversion vers la forme ordonnée d'énergie que constitue le travail.

Plus précisément, dans le cas des machines monothermes, c'est-à-dire des machines en contact avec 1 seul réservoir de chaleur dont la température est fixée, le 2ème principe impose que Q soit négatif, ce qui conduit à l'affirmation radicale suivante (théorème de Thomson) :

Les moteurs monothermes n'existent pas

Les seules machines monothermes possibles sont donc des récepteurs ($W > 0$ et donc $Q < 0$) comme par exemple les radiateurs électriques qui convertissent (imparfaitement) de la puissance électrique en chaleur.

Pour les machines dithermes, en contact avec 2 réservoirs de chaleur dont les températures sont fixées, notons Q_1 et T_1 la quantité de chaleur et la température associée à la source

5. C'est-à-dire le double de la valeur obtenue pour le gaz parfait mono-atomique.

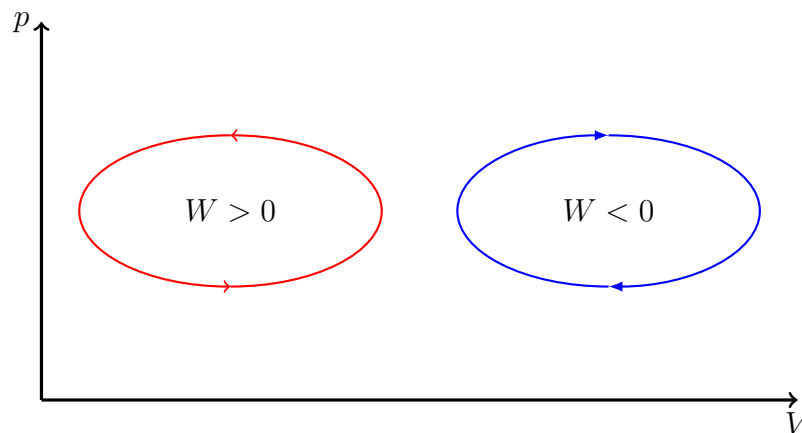
6. Sauf si $W = Q = 0$, mais cela n'a alors aucun intérêt.

"chaude", et Q_2 et T_2 la quantité de chaleur et la température associée à la source "froide". On peut montrer, comme conséquence des 2 principes, qu'il n'existe que 4 types de machines possibles⁷, à savoir 3 récepteurs et 1 seul moteur :

$$\begin{aligned} W &> 0 && \text{avec } Q_1 < 0 && \text{et } Q_2 > 0, \\ W &> 0 && \text{avec } Q_1 < 0 && \text{et } Q_2 < 0, \\ W &> 0 && \text{avec } Q_1 > 0 && \text{et } Q_2 < 0, \\ W &< 0 && \text{avec } Q_1 > 0 && \text{et } Q_2 < 0. \end{aligned}$$

Les 2ème et 3ème type de récepteurs ont peu d'intérêts pratiques. Dans le 2ème type, le travail reçu sert à transmettre de la chaleur aux 2 sources extérieures, ce qui ressemble beaucoup au récepteur monotherme, tandis que le 3ème type réalise un transfert de chaleur de la source chaude vers la source froide, ce qui se réalise naturellement sans avoir à dépenser de travail.

Pour terminer, un peu de réflexion (cf. figures) montre que le travail total au cours d'un cycle est donné par l'aire intérieure à la courbe fermée représentant le cycle dans le diagramme de Clapeyron. Le sens du parcours détermine le signe : la machine est un moteur si le cycle est parcouru dans le sens des aiguilles d'une montre, un récepteur dans le cas contraire.



2.4.2 Machines dithermes

Dans le cas du *moteur ditherme*, le moteur reçoit une quantité d'énergie Q_1 de la source chaude sous forme de chaleur, en rejette une partie Q_2 vers la source froide, le reste correspondant au travail W produit par le moteur.

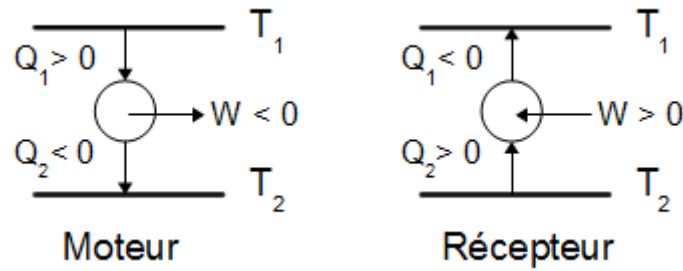
Le *rendement* (ou efficacité) du moteur, η , défini comme le rapport de l'énergie utile avec l'énergie dépensée pour le fonctionnement vaut donc :

$$\eta = -\frac{W}{Q_1}$$

Le signe - étant introduit puisqu'un rendement est généralement défini positif.

Dans le cas du *récepteur ditherme*, le récepteur reçoit une quantité d'énergie W sous forme de travail et sous forme de chaleur Q_2 prise à la source froide, le reste étant rejeté vers la source chaude. Selon la finalité envisagée, ce dispositif peut être utilisé :

⁷. Pour ceux qui veulent y réfléchir, outre la condition de cycle, $W + Q_1 + Q_2 = 0$ (1er principe), le second principe impose en outre la condition $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0$.



- pour refroidir la source froide (fonctionnement en *réfrigérateur* ou *climatiseur*),
- pour réchauffer la source chaude (fonctionnement en *pompe à chaleur*)

Selon la même définition que celle donnée ci-dessus, les rendements correspondants des 2 types de récepteurs valent donc :

$$\eta_{\text{réfrigérateur}} = \frac{Q_2}{W} \quad \text{et} \quad \eta_{\text{pompe à chaleur}} = -\frac{Q_1}{W}$$

En utilisant à nouveau les 2 principes de la thermodynamique, on peut montrer que le rendement des machines dithermes ne peut dépasser le rendement de Carnot qui vaut :

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Ce rendement ne peut être atteint que pour les cycles réversibles, ce qui n'est jamais le cas dans les dispositifs pratiques, toujours plus ou moins irréversibles. On notera que si les 2 températures sont égales, le rendement est nul, ce qui est cohérent avec le fait que les moteurs monothermes n'existent pas.

2.5 Exercices

2.5.1 Cycle de transformations d'un gaz parfait diatomique

Une mole d'un gaz parfait diatomique subit un cycle de transformations réversibles représenté dans le diagramme de Clapeyron (V, P) par le rectangle $ABCD$. On donne : $V_A = V_B = 10$ litres, $V_C = V_D = 30$ litres, $P_A = P_D = 2$ atm, $P_B = P_C = 4$ atm.

Calculer :

- 1) Les températures aux points A, B, C, D .
- 2) La quantité de chaleur reçue par le gaz au cours du cycle.
- 3) La différence d'énergie interne $U_C - U_B$ entre les états C et B .
- 4) La quantité de chaleur reçue par le gaz dans la transformation BC .

2.5.2 Transformations isothermes et adiabatiques

On considère n_m moles d'un gaz parfait de volume V_1 sous la pression P_1 et à la température T_1 .

1) Le gaz subit une transformation isotherme réversible en passant au volume V_2 . Calculer le travail $(W_{12})_T$ reçu par le système au cours de cette transformation. Calculer P_2 .

A.N. : $n_m = 1$, $T_1 = 273$ K, $V_1 = 10$ l, $V_2 = 2V_1$.

2) Le gaz subit, à partir des mêmes conditions initiales, une transformation adiabatique réversible l'amenant au volume V_2 . Calculer $(W_{12})_Q$, puis P_2 et T_2 .

A.N. : $\gamma = 1,4$ et mêmes données que dans la question 1.

3) Comparer $|(W_{12})_Q|$ à $|(W_{12})_T|$ et justifier graphiquement le résultat à partir du diagramme de Clapeyron.

2.5.3 Piston mobile séparant 2 volumes

Un cylindre de volume $2V_0$ contient un piston mobile sans frottement qui sépare le volume total en deux compartiments. Ceux-ci sont remplis par un gaz parfait monoatomique. A l'état initial les deux compartiments ont le même volume V_0 . Le premier compartiment contient n_1 moles du gaz considéré à la température T_{10} et le deuxième compartiment n_2 moles à la température T_{20} .

1) Le cylindre étant thermiquement isolé du milieu extérieur, on maintient fixe le piston mais on laisse les gaz des deux compartiments échanger de la chaleur. L'équilibre thermique est atteint lorsque les deux gaz ont la même température T commune.

Calculer T sous forme littérale en fonction des données du problème.

Application numérique : $n_1 = 2$ mol, $n_2 = 1$ mol, $T_{10} = 300$ K, $T_{20} = 360$ K, $V_0 = 3$ litres.

2) Une fois que la température d'équilibre T est atteinte, on laisse le piston se déplacer d'une façon réversible sous l'effet de la pression des deux gaz. Au cours de cette transformation le cylindre n'est plus isolé thermiquement et la transformation a lieu à la température T constante.

2a) Quelle est la condition d'équilibre du système ?

2b) Calculer les volumes V_1 et V_2 des deux gaz (sous formes littérale puis numérique) dans le nouvel état d'équilibre. Quelle est leur pression ?

2c) Calculer le travail reçu par chacun des gaz, W_1 et W_2 , pendant cette dernière transformation (sous formes littérale et numérique).

2d) Calculer la quantité de chaleur Q reçue par le système total pendant cette transformation (sous formes littérale et numérique).

2.5.4 Moteur à explosion

Le moteur à explosion est un moteur à combustion interne dont l'allumage est commandé par des éclateurs (bougies). Il fonctionne suivant le cycle de Beau de Rochas (du nom de l'ingénieur français qui l'a proposé dès 1862) ou cycle d'Otto (du nom de l'ingénieur allemand qui a réalisé et présenté pour la première fois une version de ce moteur à explosion en 1878). Ce cycle est constitué de deux transformations adiabatiques et de deux transformations isochores que subit un mélange d'air et de carburant. Le système fermé considéré est donc une masse déterminée de ce mélange que l'on assimilera à un gaz parfait.

Plus précisément, le cycle peut être décrit en quatre temps :

- un cylindre admet le mélange à travers une soupape d'admission dans un volume V_A (portion IA du cycle) ; les soupapes sont fermées et le mélange subit une compression adiabatique jusqu'à un volume V_B (portion AB du cycle) ;

- Au point B se produit l'explosion du mélange qui augmente la pression de B à C (portion BC du cycle) ;

- les soupapes sont toujours fermées et les produits de la combustion subissent une détente adiabatique en repoussant le piston jusqu'à sa position initiale (portion CD) ;

- La soupape d'échappement s'ouvre : la pression chute brutalement (portion DA), et les gaz brûlés sont évacués.

Le cycle est caractérisé par le taux de compression volumétrique α qui vaut V_A/V_B . Les températures du mélange en A et C valent $T_A = 293$ K et $T_C = 1220$ K.

1. Tracer schématiquement ce cycle de Beau de Rochas dans le diagramme de Clapeyron, en faisant figurer les points A, B, C, et D.
2. Identifier sur le cycle les quantités de chaleur échangées et leurs signes, les travaux fournis et leurs signes, et écrire le bilan thermique sur un cycle.
3. Donner l'expression des quantités de chaleur échangées.
4. L'efficacité η de ce moteur thermique est définie par le rapport $\eta = -W/Q_{BC}$ où W est le travail total reçu au cours du cycle et Q_{BC} la quantité de chaleur échangée lors de la transformation BC.
Déterminer l'expression de l'efficacité en fonction des seules températures.
5. Montrer que l'efficacité de ce moteur ne dépend que du taux de compression α .
6. Calculer l'efficacité du moteur avec $\gamma = 1.4$ et $\alpha = 9$.

2.5.5 Comparaisons de chaleurs massiques

Deux corps incompressibles, de masses, m_1 et m_2 , et de capacités thermiques massiques c_1 et c_2 sont initialement isolés, le premier à la température T_1 , le second à la température, T_2 . Ils sont ensuite mis en contact thermique sans échange de chaleur avec l'extérieur.

1. Quelle est la température finale des 2 corps, T_f ?
2. On suppose maintenant que les capacités thermiques $C_2 = m_2 c_2$ et $C_1 = m_1 c_1$ sont telles que $C_2 \gg C_1$.
Vers quelle limite tend T_f lorsque $C_2/C_1 \rightarrow \infty$?
Que représente le corps 2 vis-à-vis du corps 1 ?

2.5.6 Calorimétrie

Un calorimètre (idéal) est un dispositif qui n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur. Selon les hypothèses retenues, cela n'exclut pas des échanges de chaleur entre les différentes parties du calorimètre (parois du calorimètre, liquides ou solides contenus dans le calorimètre ...).

1. Un calorimètre contient 100 g d'eau à 20 °C en équilibre thermique. On ajoute 50 g d'eau à 80 °C.
 - (a) Quelle est la température d'équilibre du mélange d'eau si on ne prend pas en compte la capacité thermique du calorimètre ?
 - (b) En fait, on observe une température finale légèrement différente, $T_{\text{obs}} = 37,6$ °C, ce qui prouve que le calorimètre doit être pris en compte.
En supposant que la température du calorimètre suit celle du liquide initialement présent, déterminer sa capacité thermique, C_{cal} .
 - (c) La "masse en eau" d'un calorimètre est définie comme la masse d'eau δm qui aurait la même capacité thermique C_{cal} que le calorimètre : $C_{\text{cal}} = \delta m c_{\text{eau}}$ où $c_{\text{eau}} = 1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1} = 4.18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ représente la chaleur massique de l'eau.
En déduire la masse en eau du calorimètre.
2. Dans le calorimètre précédent qui contient 100 g d'eau à 20 °C, on plonge une pièce métallique de 35 g (qui ne fond pas) à 85 °C. La température d'équilibre mesurée est 22 °C.
En prenant en compte la masse en eau du calorimètre, déterminer la chaleur massique c_m du métal ?

Chapitre 3

Réaction chimique d'ordre 1

Ce bref chapitre traite de cinétique, c'est-à-dire de la partie de la Physique ou de la Chimie qui s'intéresse aux temps caractéristiques d'évolution d'une réaction chimique ou d'une transformation physique comme les transformations radioactives.

Les 2 notions importantes sont celles de *vitesse de réaction* et de *temps de demi-vie*. Votre programme se limite aux réactions d'ordre 1 ne faisant intervenir qu'un seul réactif. Ce chapitre est également l'occasion de voir ou de revoir quelques méthodes élémentaires de résolution des équations différentielles linéaires d'ordre 1.

3.1 Vitesse de réaction et temps de demi-vie

Considérons une réaction chimique ne faisant intervenir qu'un seul réactif A d'équation :



La vitesse, v , de disparition du réactif ou de formation du produit est définie par la relation :

$$v(t) = \pm \frac{dN}{dt} \quad \left\{ \begin{array}{ll} + & \text{si } dN > 0 \text{ formation d'un produit} \\ - & \text{si } dN < 0 \text{ disparition d'un réactif} \end{array} \right.$$

$N(t)$ représente la quantité de réactif ou de produit à l'instant t , en nombre de moles, ou en masse, ou en concentration (molaire ou massique).

Pour beaucoup de réactions, on observe que $v \propto N^\alpha$. L'exposant α , caractéristique de la réaction, peut être déterminé expérimentalement à partir de la courbe $t \mapsto N(t)$, en traçant les variations de la fonction $\ln \frac{dN}{dt}$ en fonction de $\ln N$. Les réactions d'ordre 1 sont les réactions telles que $\alpha = 1$:

$$v(t) = k N(t) \quad (\text{réactions d'ordre 1})$$

où k est la constante de vitesse de la réaction (unité : s^{-1}). Pour de nombreuses réactions, la constante de vitesse suit la loi empirique d'Arrhenius, $k(T) \propto e^{-E_a/(RT)}$ où E_a est l'énergie d'activation de la réaction, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Le temps de demi-vie (ou de demi-réaction), souvent noté, $t_{1/2}$, est le temps au bout duquel la moitié du réactif initialement présent a disparu. Le temps de demi-vie est donc solution de l'équation implicite :

$$N(t_{1/2}) = \frac{N(0)}{2}$$

3.2 Equations différentielles des réactions d'ordre 1

3.2.1 Cas sans terme source

En combinant la définition générale de la vitesse de disparition du réactif $v = -\frac{dN}{dt}$ avec la forme particulière $v(t) = k N(t)$ propre aux réactions d'ordre 1, on obtient l'équation différentielle :

$$\frac{dN}{dt} = -k N(t) \iff \frac{dN}{dt} + k N(t) = 0$$

Cette équation est une équation différentielle linéaire sans second membre (on dit aussi sans terme source). La solution générale de cette équation est donnée par l'expression :

$$N(t) = C e^{-kt}$$

comme on peut le vérifier facilement par substitution dans l'équation différentielle. On voit également que la constante d'intégration C est déterminée par la valeur à l'instant origine $t = 0$: $C = N(0)$. On obtient donc comme solution :

$$N(t) = N(0) e^{-kt}$$

Le réactif diminue donc au cours du temps à partir de la quantité initiale $N(0)$ jusqu'à disparaître au bout d'un temps infini. Le temps de demi-vie correspondant vérifie l'équation :

$$N(t_{1/2}) = \frac{N(0)}{2} \iff e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

On en déduit donc que

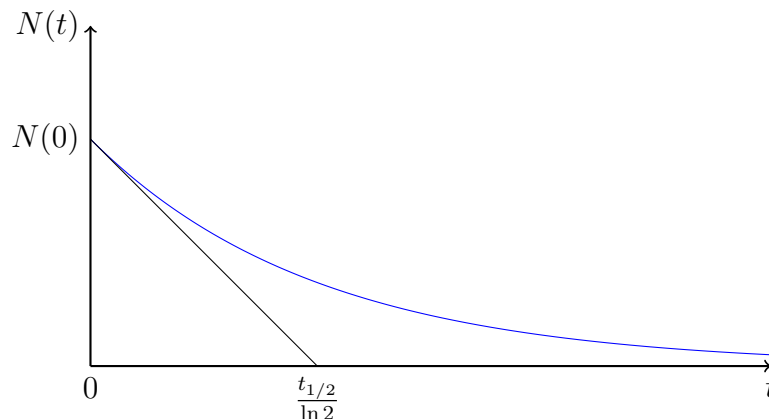
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Comme on pouvait s'y attendre, le temps de demi-vie est donc d'autant plus court que la constante de vitesse est grande.

Notons enfin que l'inverse de la constante de vitesse, k^{-1} , et donc le temps de demi-vie, sont reliés à la tangente à l'origine à la courbe représentant la fonction $t \mapsto N(t)$. En effet, l'équation de la tangente s'écrit¹

$$y(t) = N'(0)t + N(0) = N(0)(-kt + 1),$$

telle que $y(k^{-1}) = 0$ (cf. figure).



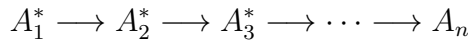
1. On rappelle que l'équation de la tangente en $x = x_0$ à la courbe \mathcal{C}_f s'écrit : $y(x) = f'(x_0)(x - x_0) + f(x_0)$.

3.2.2 Cas avec terme source

Le cas que l'on vient de traiter correspond au cas simple où la variation du réactif n'est donnée que par une contribution négative comme le montre l'écriture équivalente à l'équation différentielle :

$$dN(t) = -k N(t) dt$$

Un cas plus général est celui où, en plus de cette contribution négative, se rajoute un apport de matière, c'est-à-dire une contribution positive. C'est le cas par exemple des filiations radioactives où un noyau-mère radioactif A_1^* ne parvient à une forme stable A_n qu'après une succession de désintégrations :



Clairement, les noyaux A_1^* ne subissent que des pertes et leur nombre sera régi par une équation du type déjà rencontrée (la constante radioactive λ_1 jouant le rôle de k) :

$$dN_1(t) = -\lambda_1 N_1(t) dt$$

tandis que les noyaux A_2^* connaissent des pertes mais également des gains du fait de la désintégration des noyaux A_1^* . On peut donc écrire pour la variation du nombre de noyaux A_2^* pendant dt :

$$dN_2(t) = -\lambda_2 N_2(t) dt + \lambda_1 N_1(t) dt$$

soit encore sous la forme d'une équation différentielle en divisant par dt :

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2(t) = \lambda_1 N_1(t)$$

La seule différence avec le cas traité plus haut est la présence du membre de droite de l'équation (qu'on appelle également terme source ou second membre de l'équation). Il s'agit d'une équation différentielle linéaire du 1er ordre avec second membre. *On montre en mathématiques que la solution générale de ce type d'équation différentielle est la somme de la solution générale de l'équation sans second membre et d'une solution particulière de l'équation avec second membre.*

On a déjà étudié la solution générale de l'équation sans second membre qui s'écrit :

$$N_2(t) = C e^{-\lambda_2 t}$$

Attention! Remplacer C par $N_2(0)$ dès maintenant serait faux puisqu'il ne s'agit pas de la solution *générale* de l'équation avec second membre.

Déterminer une solution *particulière* de l'équation avec second membre est un peu plus difficile sauf lorsque le second membre est indépendant de la variable t (ce serait le cas dans l'exemple de la filiation radioactive si $\lambda_1 \ll \lambda_2$). Dans ce cas, on peut chercher une solution particulière qui soit elle-même indépendante de t . En remplaçant dans l'équation avec second membre, le terme $\frac{dN_2}{dt}$ est a priori nul puisqu'on cherche une solution constante et on obtient donc :

$$0 + \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1 \quad \Longleftrightarrow \quad N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1$$

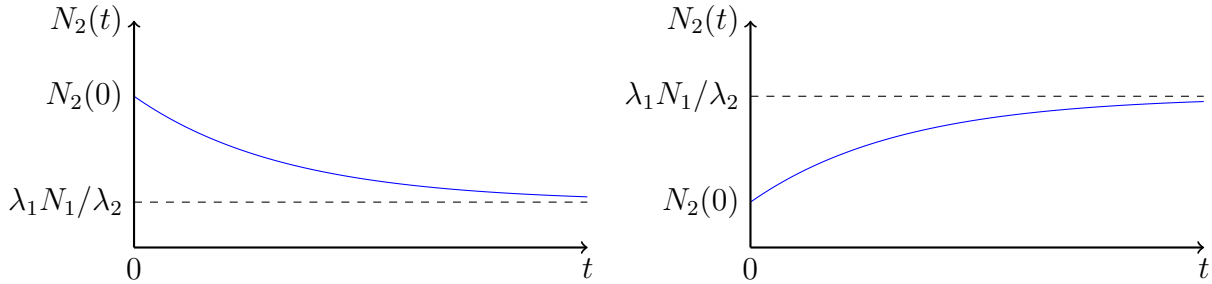
La solution générale de l'équation différentielle est donc dans ce cas particulier :

$$N_2(t) = C e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1$$

La constante C est déterminée par la valeur de N_2 à $t = 0$: $N_2(0) = C + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1$ et on obtient donc finalement :

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 + \left(N_2(0) - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 \right) e^{-\lambda_2 t} \quad (\text{cas du second membre constant})$$

A partir de cette expression, on remarquera que la solution aux temps longs ($t \rightarrow \infty$) est la solution particulière de l'équation différentielle avec second membre et qu'elle ne dépend pas de la condition initiale. En termes physique, on dit qu'on a atteint un régime stationnaire (c'est-à-dire indépendant du temps). Les graphes ci-dessous illustrent les 2 cas : $N_2(0) > \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1$ ou le cas contraire, $N_2(0) < \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1$.



Complément

Pour déterminer la solution générale de l'équation avec second membre dans le cas où celui-ci dépend du temps, on peut utiliser la méthode dite de la variation de la constante, c'est-à-dire qu'on cherche la solution générale de l'équation *avec* second membre sous la même forme que la solution générale de l'équation *sans* second membre mais avec une constante qui dépend du temps (ce n'est donc plus une constante !), c'est-à-dire sous la forme :

$$N_2(t) = C(t) e^{-\lambda_2 t}$$

En remplaçant dans l'équation avec second membre, on trouve :

$$\left(\frac{dC}{dt} e^{-\lambda_2 t} - \lambda_2 C(t) e^{-\lambda_2 t} \right) + \lambda_2 C(t) e^{-\lambda_2 t} = \lambda_1 N_1(t)$$

qui conduit donc à une équation différentielle pour l'inconnue $C(t)$:

$$\frac{dC}{dt} = \lambda_1 N_1(t) e^{+\lambda_2 t}$$

On peut intégrer cette équation entre 0 et t :

$$\int_0^t \frac{dC}{d\tau} d\tau = \lambda_1 \int_0^t N_1(\tau) e^{+\lambda_2 \tau} d\tau \quad \implies \quad C(t) - C(0) = \lambda_1 \int_0^t N_1(\tau) e^{+\lambda_2 \tau} d\tau$$

La solution générale de l'équation avec second membre est donc :

$$N_2(t) = C(0) e^{-\lambda_2 t} + \lambda_1 \int_0^t N_1(\tau) e^{-\lambda_2(t-\tau)} d\tau$$

Le 1er terme du membre de droite est la solution générale de l'équation sans second membre et le 2ème une solution particulière de l'équation avec second membre.

En faisant $t = 0$ dans cette équation, on trouve que $C(0) = N_2(0)$ si bien que la solution s'écrit :

$$N_2(t) = N_2(0) e^{-\lambda_2 t} + \lambda_1 \int_0^t N_1(\tau) e^{-\lambda_2(t-\tau)} d\tau \quad (\text{cas du second membre dépendant de } t)$$

On pourra vérifier que l'on retrouve bien la solution obtenue plus haut dans le cas où N_1 serait indépendant de t .

Chapitre 4

Phénomènes de transport

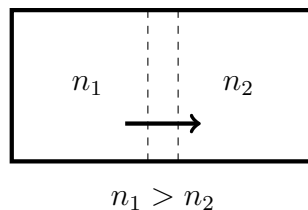
On parle de phénomène de transport lorsqu'un déplacement (un transport) de matière, de quantité de mouvement ou d'énergie apparaît au sein d'un système physique.

Dans le cadre de votre programme, nous étudierons le transport de particules, de charges électriques et de chaleur dans des situations unidimensionnelles.

4.1 Introduction

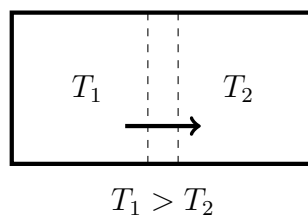
Considérons un récipient constitué de 2 compartiments séparés par une paroi poreuse. Si à un instant donné, les compartiments contiennent chacun un même gaz de densité différente, un déplacement de gaz va avoir lieu, dirigé dans le sens des concentrations décroissantes de façon à égaliser les densités au sein du récipient au bout d'un temps plus ou moins long (cf. figure).

Transport de matière



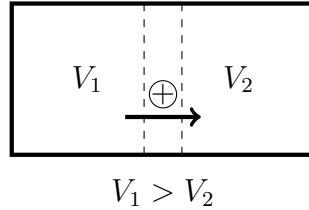
De même, lorsqu'il existe une différence de température de part et d'autre d'une paroi imparfaitement isolante du point de vue thermique, un mouvement de chaleur est observé du milieu le plus chaud vers le milieu le plus froid de telle sorte que les températures s'égalisent au bout d'un temps plus ou moins long. C'est ce qui se passe, par exemple, à travers le vitrage d'une fenêtre séparant une pièce chauffée du milieu extérieur.

Transport de chaleur



Enfin, une situation identique peut être observée concernant le transport de charges électriques à travers un milieu conducteur d'électricité (un métal par exemple). Dans ce cas, l'origine du déséquilibre est une différence de tension électrique (on dit aussi une différence de potentiel électrique qui s'exprime en volt) de part et d'autre du conducteur. Les charges positives se déplacent dans le sens des potentiels décroissants, les charges négatives dans le sens opposé.

Transport de charges électriques



4.2 Flux à travers une surface et vecteur densité de flux

Considérons une surface d'aire S traversée pendant le temps dt , soit par une certaine quantité de particules, dN , soit par une certaine quantité de charges électriques, δq , soit par une certaine quantité de chaleur, δQ . Le flux de particules (ou de charges ou de chaleur), Φ , à travers la surface d'aire S , est défini comme la quantité de particules (ou de charges ou de chaleur) traversant S par unité de temps :

$$\Phi = \frac{dN}{dt} \quad \text{ou} \quad \Phi_q = \frac{dq}{dt} \quad \text{ou} \quad \Phi_Q = \frac{dQ}{dt}$$

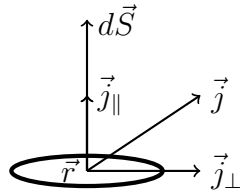
Les unités de ces 3 expressions sont donc respectivement s^{-1} , $C \cdot s^{-1}$, $J \cdot s^{-1}$. On en déduit que les flux de particules sont en fait des débits, les flux de charges électriques, des intensités de courants (s'exprimant en A), et les flux de chaleur des puissances thermiques (s'exprimant en W). En utilisant des notations usuelles en physiques, on pourra donc également écrire :

$$\Phi_q = \frac{dq}{dt} \equiv I \quad \text{ou} \quad \Phi_Q = \frac{dQ}{dt} \equiv P_{\text{th}}$$

Le flux est une grandeur scalaire et globale dans le sens où elle prend en compte les particules ayant traversé la totalité de la surface S . On peut définir une grandeur locale, c'est-à-dire dépendant d'un point donné de la surface, que l'on appelle le vecteur densité de flux (on dit aussi vecteur densité de courant), \vec{j} , par la relation :

$$d\Phi = \vec{j} \cdot d\vec{S} \quad \implies \quad \Phi = \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

Dans ces expressions, le vecteur $d\vec{S}$ est un vecteur caractérisant un élément de surface élémentaire situé au point \vec{r} de la surface totale d'aire S . Le vecteur $d\vec{S}$ est dirigé dans la direction orthogonale à la surface (vers l'extérieur s'il s'agit d'une surface fermée), sa norme correspondant à l'aire de l'élément de surface. Le vecteur \vec{j} est quant à lui dirigé dans le sens de déplacement des particules. A priori, les directions de \vec{j} et $d\vec{S}$ ne sont pas confondues (cf. schéma).



Élément de surface $d\vec{S}$ centré en $\vec{r} \in S$

On notera que seule compte la composante \vec{j}_{\parallel} de \vec{j} pour dénombrer les particules traversant l'élément de surface $d\vec{S}$. C'est la raison pour laquelle il faut introduire le produit scalaire dans l'expression de $d\Phi$:

$$\vec{j}_{\parallel} \cdot d\vec{S} = (\vec{j} - \vec{j}_{\perp}) \cdot d\vec{S} = \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

puisque $\vec{j}_\perp \cdot d\vec{S} = 0$

On retiendra que d'après sa définition le vecteur densité de flux est donc une densité surfacique de flux (un flux par unité de surface), et que son unité selon la quantité transportée s'exprimera en $s^{-1} \cdot m^{-2}$, $A \cdot m^{-2}$ ou $W \cdot m^{-2}$.

4.3 Lois de Fick, d'Ohm et de Fourier

Dans la 1ère situation considérée dans l'introduction, lorsque le déséquilibre de densité à l'origine du transport de particules est faible, on observe expérimentalement une proportionnalité entre la densité de flux de particules traversant la paroi et le gradient de densité dn/dx . Dans une situation unidimensionnelle, cela revient à dire que

$$j = -D \frac{dn}{dx} \quad (\text{Loi de Fick})$$

où D est une constante d'unité $s^{-1} \cdot m^{-2} / m^{-4} = m^2 \cdot s^{-1}$. D est le *coefficient de diffusion des particules* dans le milieu considéré. Le signe moins rend compte du fait que le transport s'effectue dans le sens des concentrations décroissantes, c'est-à-dire dans le sens opposé à la dérivée dn/dx . Cette loi reliant la densité de flux de particules et le gradient de densité est connu sous le nom de loi de Fick.

Un même comportement est observé pour le transport de charges électriques ou de chaleur. Les lois correspondantes sont les lois d'Ohm¹ et de Fourier, :

$$j_q = -\sigma \frac{dV}{dx} \quad (\text{Loi d'Ohm})$$

où V (en volts) est la tension électrique, et où σ , qui s'exprime en $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, est le *coefficient de conductivité électrique*.

$$j_Q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (\text{Loi de Fourier})$$

où T est la température et où λ , qui s'exprime en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, est le *coefficient de conductivité thermique*.

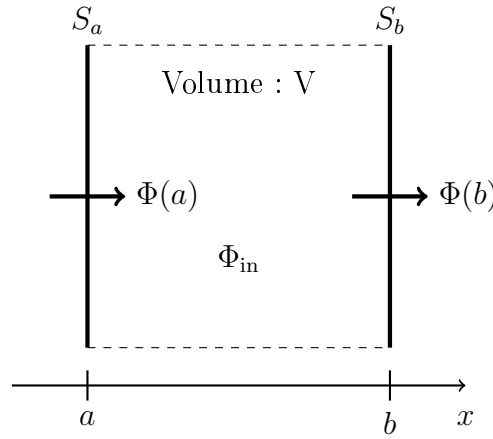
4.4 Equations de bilan

On distingue les équations de bilan global qui correspondent à un bilan effectué, à un instant t donné, qui prend en compte tous les points compris au sein d'un volume macroscopique, et les équations de bilan local qui sont définies, à un instant t donné, et à une position donnée, x , du volume étudié.

4.4.1 Bilan global de particules

On considère un volume V compris entre 2 surfaces planes S_a et S_b d'aires égales S , localisées en $x = a$ et en $x = b$, traversées par un flux de particules $\Phi(a)$ en S_a et $\Phi(b)$ en S_b . On supposera qu'aucune particule ne traverse les surfaces orthogonales à S_a et S_b (problème uni-dimensionnel) et que le mouvement des particules s'effectue de S_a vers S_b (cf. figure). On se propose d'estimer la variation du nombre de particules au sein du volume pendant l'intervalle de temps Δt .

1. En introduisant le champ électrique $E = -dV/dx$ (qui correspond à la la force exercée par le système sur une charge de 1 Coulomb), la loi d'Ohm s'écrit également sous la forme $j_q = \sigma E$.



Les variations du nombre de particules dans le volume pendant Δt peuvent avoir 3 origines : les particules entrant par S_a (flux $\Phi(a)$), celles sortant par S_b (flux $\Phi(b)$) et celles éventuellement créées ou détruites dans le volume pendant le temps Δt (flux Φ_{in}). Cette dernière contribution, qui ajoute ou détruit des particules, peut par exemple survenir à l'occasion de réactions chimiques se produisant dans le volume compris entre les 2 surfaces.

En utilisant la définition du flux, la variation totale dN de particules pendant le temps Δt s'écrit donc :

$$dN = +\Phi(a)\Delta t - \Phi(b)\Delta t \pm \Phi_{in}\Delta t$$

où on compte positivement les particules qui entrent ou qui sont créées dans le volume, négativement celles qui en sortent ou qui y sont détruites.

Si on effectue le bilan pendant un temps infinitésimal dt , on peut écrire l'équation de bilan sous la forme différentielle :

$$\frac{dN}{dt} = +\Phi(a) - \Phi(b) \pm \Phi_{in}$$

En généralisant ce résultat au cas d'un volume arbitraire limité par une surface S , on retiendra l'équation de bilan global sous la forme :

$$\frac{dN}{dt} = +\Phi_{entrant} - \Phi_{sortant} \pm \Phi_{in} \quad (\text{bilan global de particules})$$

où $\Phi_{entrant}$ et $\Phi_{sortant}$ représentent respectivement le flux total entrant et sortant par la surface limitant le volume considéré.

4.4.2 Bilan local de particules

Considérons le cas particulier où les 2 surfaces sont très proches : $a = x$ et $b = x + dx$ avec $dx \rightarrow 0$. Dans ce cas, l'expression précédente s'écrit :

$$\frac{dN}{dt} = +\Phi(x) - \Phi(x + dx) \pm \Phi_{in}$$

soit encore :

$$\frac{dN}{dt} = +j(x)S - j(x + dx)S \pm \Phi_{in}$$

Or puisque $dx \rightarrow 0$, on peut écrire par la formule de Taylor : $j(x + dx) \approx j(x) + j'(x)dx$ où $j'(x) = dj/dx$ est la dérivée de j par rapport à la variable x . On obtient donc :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{dj}{dx}(Sdx) \pm \Phi_{in}$$

Or Sdx correspond au volume dV compris entre x et $x + dx$. En divisant par dV et en introduisant la densité, $n(x, t)$ (nombre de particules par unité de volume), on peut également écrire l'équation de bilan sous la forme :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \pm \Sigma$$

où a introduit les notations correspondant aux dérivées partielles et où Σ représente le nombre de particules créées ou détruites par unité de volume et par unité de temps. Cette équation est l'équation de bilan local car les grandeurs y intervenant, n, j et Σ sont toutes des fonctions de la position x au sein du volume et du temps t .

La dérivation de cette équation locale a été effectuée dans la cas d'une géométrie plane. La forme de cette équation est légèrement différente en géométrie 1D-cylindrique ou 1D-sphérique (voir les exercices).

4.4.3 Bilans de charges électriques et de chaleur

Les résultats des 2 sous-sections précédentes se généralisent aux cas des transports de charges électriques et de chaleur. En utilisant les notations déjà introduites, les équations de bilan global de charges et de chaleur s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{dQ_{\text{tot}}}{dt} &= +I_{\text{entrant}} - I_{\text{sortant}} \pm I_{\text{in}} \quad (\text{bilan global de charges électriques}), \\ \frac{dU}{dt} &= +P_{\text{th,entrant}} - P_{\text{th,sortant}} \pm P_{\text{th,in}} \quad (\text{bilan global de chaleur}), \end{aligned}$$

où Q_{tot} et U représentent la charge totale et l'énergie totale (chaleur) comprises dans le volume étudié.

Les équations de bilan local correspondantes s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{\partial j_q}{\partial x} \pm \Sigma_q, \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= -\frac{\partial j_Q}{\partial x} \pm \Sigma_Q, \end{aligned}$$

où ρ et u désignent respectivement les densités volumiques de charges électriques et d'énergie, tandis que Σ_q et Σ_Q représentent le nombre de charges ou la quantité de chaleur, créées ou détruites par unité de volume et par unité de temps.

4.4.4 Cas particuliers

Discutons quelques cas particuliers fréquemment rencontrés.

— *Régime stationnaire (ou permanent)*

On parle de régime stationnaire lorsque les grandeurs physiques intervenant dans le problème étudié sont indépendantes du temps. Alors, $dN/dt = 0$, et par conséquent l'équation de bilan global se réduit à l'expression :

$$\Phi_{\text{entrant}} - \Phi_{\text{sortant}} \pm \Phi_{\text{in}} = 0$$

ce qui revient à dire, qu'un équilibre se réalise entre les flux de particules traversant les surfaces limitant le volume étudié, et celles créées (ou perdues) en volume.

— Régime stationnaire sans terme source

Si le régime est stationnaire et sans terme source ($\Phi_{\text{in}} = 0$), alors $\Phi_{\text{entrant}} = \Phi_{\text{sortant}}$: le nombre de particules entrantes doit compenser exactement celles qui sortent pour que le régime soit effectivement stationnaire. Dans le cas d'une situation unidimensionnelle, l'équation générale :

$$\frac{dN}{dt} = +\Phi(x) - \Phi(x + dx) \pm \Phi_{\text{in}} \approx -\frac{d\Phi}{dx} dx \pm \Phi_{\text{in}},$$

conduit dans ce régime à l'égalité :

$$\frac{d\Phi}{dx} = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \Phi = \text{Cte}, \forall x$$

On en déduit donc que le flux se conserve en régime stationnaire sans source lorsque le transport est uni-directionnel, on dit que *le flux est conservatif*.

— Régime de faibles déséquilibres

Dans ce cas, on peut combiner la forme locale de l'équation de bilan avec la loi de Fick, $j = -D dn/dx$, ce qui conduit à l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial n}{\partial x} \pm \Sigma$$

L'intérêt de cette équation est qu'elle ne comprend qu'une seule inconnue, $n(x, t)$ pour Σ donné (nul ou constant dans les applications que vous rencontrerez). Dans le cas particulier du régime stationnaire, la densité ne dépend pas de t : $n = n(x)$, et le problème se ramène à résoudre une équation différentielle.

Les mêmes remarques s'appliquent bien entendu aux cas des bilans de charges électriques ou de chaleur.

4.5 Notion de résistance

Considérons le cas du transport de charges qui correspond à la situation la plus familière où on parle de "résistance électrique". On rappelle que dans ce cas, le flux de charges électriques s'identifie avec l'intensité du courant, $\Phi_q = I$, et que la loi d'Ohm locale s'écrit $j_q = -\sigma \frac{dV}{dx}$. Si on considère un conducteur de section S uniforme et de longueur L , on peut écrire :

$$\Phi_q = I = j_q S = -\sigma S \frac{dV}{dx} \quad \begin{array}{c} V_1 \left(S \right) \xrightarrow{I} \left(S \right) V_2 \\ \longleftarrow L \longrightarrow \end{array}$$

On a noté plus haut que le flux se conserve en régime stationnaire sans terme source. Le produit σS étant une constante caractéristique du conducteur, on en déduit dans ce cas que dV/dx est lui même uniforme :

$$\frac{dV}{dx} = A \quad \Longleftrightarrow \quad V(x) = Ax + B,$$

où A et B sont 2 constantes. Les tensions appliquées aux extrémités du conducteur fixent les valeurs de ces 2 constantes : $V(0) = V_1$ et $V(L) = V_2$. On trouve aisément :

$$A = \frac{dV}{dx} = \frac{V_2 - V_1}{L} \quad \Rightarrow \quad I = \frac{\sigma S}{L} (V_1 - V_2) = \frac{V_1 - V_2}{R},$$

où on a introduit la "résistance électrique" $R = L/(\sigma S)$, qui s'exprime en Ohm (Ω) et qui ne dépend que des caractéristiques géométriques du conducteur et du matériau qui le constitue. On reconnaît bien sûr la loi d'Ohm dans sa forme habituelle : $V_1 - V_2 = RI$. La résistance traduit la tendance du milieu à s'opposer au passage du courant.

On peut bien entendu généraliser cette approche aux cas du transport de particules ou de chaleur. Dans ce dernier cas, on parle de "résistance thermique", R_{th} . Ainsi, en régime stationnaire sans terme source, lorsque le transport est unidirectionnel et lorsque la loi de Fourier peut être appliquée, on a :

$$\Phi_Q = P_{\text{th}} = \frac{T_1 - T_2}{R_{\text{th}}}$$

où $R_{\text{th}} = L/(\lambda S)$ s'exprime K.W^{-1} , et traduit la capacité du milieu étudié à s'opposer à des flux de chaleur.

Enfin, de la même façon qu'en électricité, on verra en TD qu'on peut associer des résistances thermiques en série ou en parallèle.

4.6 Résumé

Le tableau suivant résume les définitions et résultats présentés ci-dessus :

Transport	Particules	Charges	Chaleur
Flux	$\Phi = \frac{dN}{dt} \quad (\text{s}^{-1})$	$I = \frac{dq}{dt} \quad (\text{A})$	$P_{\text{th}} = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{W})$
Densité de flux	$j = -D \frac{dn}{dx} \quad (\text{s}^{-1}\text{m}^{-2})$	$j_q = -\sigma \frac{dV}{dx} \quad (\text{A m}^{-2})$	$j_Q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (\text{W m}^{-2})$
Bilan global	$\frac{dN}{dt} = +\Phi_{\text{entrant}} - \Phi_{\text{sortant}} \pm \Phi_{\text{in}}$	$\frac{dQ_{\text{tot}}}{dt} = +I_{\text{entrant}} - I_{\text{sortant}} \pm I_{\text{in}}$	$\frac{dU}{dt} = +P_{\text{th,entrant}} - P_{\text{th,sortant}} \pm P_{\text{th,in}}$
Bilan local	$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \pm \Sigma$	$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial j_q}{\partial x} \pm \Sigma_q$	$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial x} \pm \Sigma_Q$
Résistance	$\Phi = \frac{n_1 - n_2}{L/(DS)}$	$I = \frac{V_1 - V_2}{R}$	$P_{\text{th}} = \frac{T_1 - T_2}{R_{\text{th}}}$

4.7 Exercices

4.7.1 Flux de chaleur en géométrie plane

On considère un matériau de conductivité thermique uniforme λ , avec faces parallèles de surface S et d'épaisseur e . On choisit l'axe des x orthogonalement aux faces parallèles du matériau, la première face se trouvant à l'abscisse $x = 0$ et la deuxième face à l'abscisse $x = e$. Le matériau sépare deux régions où on suppose la température constante, T_1 pour $x \leq 0$ et T_2 pour $x \geq e$.

On appelle $T(x)$ la température qui règne au point d'abscisse x dans le matériau et on note $\mathbf{j} = j(x)\mathbf{e}_x$ le vecteur courant thermique. Toute l'étude sera menée en régime stationnaire ; on supposera aussi qu'il n'existe aucune source de chaleur interne au matériau.

1) Quelle est la signification physique de \mathbf{j} et quelle est son unité ?

2) Par un bilan thermodynamique, appliqué à la tranche de matériau de surface S comprise entre x et $x + dx$, établir l'équation de conservation de la chaleur portant sur $j(x)$.

3) Rappeler la loi de Fourier dans le cas unidimensionnel. Quelle est l'unité de la conductivité thermique λ ?

4) Quelle est l'équation vérifiée par $T(x)$? La résoudre et en déduire la forme de $T(x)$ en fonction de T_1 , T_2 , e et x .

5) En déduire l'expression de $j(x)$. On suppose $T_1 > T_2$; quel est le signe de j ? Commenter ce signe.

6) On note Φ le flux thermique ou la puissance thermique qui passe au travers du matériau. Quelle est l'expression de Φ , qu'on cherchera à mettre sous la forme $\Phi = (T_1 - T_2)/R_{th}$? La quantité R_{th} est appelée résistance thermique; quelle est son unité? Quelle est sa signification physique?

7) Rappeler la loi d'Ohm locale en électricité. En comparant cette loi à la loi de Fourier, on cherche une analogie entre les problèmes électrique et thermique. Quelles sont les grandeurs analogues du courant électrique I et de la tension électrique V ?

4.7.2 Flux de chaleur en géométrie plane

Deux tranches de matière, d'épaisseurs L_1 et L_2 , de faces parallèles, de conductivités thermiques λ_1 et λ_2 uniformes, sont en contact suivant l'une de leurs faces. Les températures des surfaces externes sont T_1 et T_2 .

Calculer, en régime stationnaire, la température de l'interface.

A.N. : Le milieu 1 est le cuivre et le milieu 2 l'inox. $\lambda_1 = 400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_2 = 15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 400 \text{ K}$, $L_1 = 0,1 \text{ m}$, $L_2 = 0,2 \text{ m}$.

4.7.3 Flux de chaleur en géométrie cylindrique stationnaire

Un tuyau cylindrique de longueur l , de conductivité thermique uniforme λ , a un rayon intérieur r_1 et un rayon extérieur r_2 . Sa température intérieure est T_1 et sa température extérieure T_2 ($< T_1$). On considère qu'il n'y a pas de pertes de chaleur par les surfaces de base du cylindre et que la densité de flux de chaleur est uniquement radiale : $\vec{j} = j(r)\vec{e}_r$ où \vec{e}_r est un vecteur orthogonal à la surface latérale du cylindre.

1) On considère la tranche de matériau comprise entre r et $r + dr$ où $r \in [r_1, r_2]$. Établir l'équation de conservation de la chaleur portant sur $j(r)$.

2) En déduire la distribution des températures dans une section droite, ainsi que la quantité de chaleur qui s'écoule à travers le cylindre.

4.7.4 Flux de chaleur en géométrie sphérique avec terme source uniforme

Une pâte à gâteau homogène de conductivité thermique λ remplit une sphère creuse en verre de centre O et de rayon R . L'ensemble est placé dans un four micro-ondes. Celui-ci, par l'intermédiaire de rayons électromagnétiques de fréquences des micro-ondes (de 10^9 à 10^{11} Hz) fournit une énergie électromagnétique aux molécules de la substance présente, lesquelles, par désexcitation transforment cette énergie en énergie thermique. Le four micro-ondes fournit ainsi à la pâte une puissance thermique volumique constante \mathcal{P}_V . Dans tout l'exercice, on se place en régime stationnaire, et on considère que le vecteur densité de flux thermique est tel que $\vec{j} = j(r)\vec{e}_r$ où \vec{e}_r est un vecteur orthogonal à la surface de la sphère.

1) Établir l'équation résultant du bilan thermique effectué dans le volume compris entre les 2 sphères de rayon r et $r + dr$ où $r \in [0, R]$.

2) Trouver la relation entre $j(r)$, module du vecteur densité de flux thermique \vec{j} , r et \mathcal{P}_V .

3) Déduire de la loi de Fourier l'expression de la température $T(r)$ à la distance r du centre O , en fonction de r , λ , \mathcal{P}_V et la température $T_R \equiv T(R)$. Tracer la courbe de variation de $T(r)$

en fonction de r . A.N. : $\lambda = 0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\mathcal{P}_V = 60 \text{ kW m}^{-3}$, $R = 10 \text{ cm}$, $T_R = 300 \text{ K}$. Calculer la température au centre O et à la distance $r = 5 \text{ cm}$ de O .

4.7.5 Bilan de charges électriques en géométrie plane

On considère un conducteur électrique linéaire, parallèle à l'axe Ox , de conductivité σ .

1) Écrire l'équation de continuité (ou équation de conservation locale de la charge électrique), donnant la relation entre la variation de la densité de charge ρ au cours du temps et celle de la densité de courant j en fonction de x .

2) Le conducteur se trouve en présence d'un champ électrique $\mathbf{E} = E(x, t)\mathbf{e}_x$ dirigé parallèlement à l'axe Ox et dépendant de x et de t . En utilisant la loi d'Ohm, $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$, exprimer la variation au cours du temps de la densité de charge en fonction de la conductivité σ (supposée uniforme) et d'une dérivée de E .

3) L'équation de Gauss (à une dimension) pour le champ électrique s'écrit : $\partial E/\partial x = \rho/\varepsilon_0$, où ε_0 est la constante de permittivité électrique du vide. Établir l'équation différentielle satisfaite par la densité de charge ρ .

4) Résoudre l'équation différentielle précédente. Montrer que si à l'instant initial il existe dans le conducteur une densité de charge ρ_0 , celle-ci disparaît rapidement, de telle sorte que le conducteur peut être considéré comme neutre. Calculer le temps caractéristique de neutralisation du conducteur.

A.N. : $\sigma = 5,8 \times 10^7 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $1/(4\pi\varepsilon_0) = 9 \times 10^9 \text{ S.I.}$.

5) La conductivité est reliée au temps moyen \bar{t} entre deux collisions successives des électrons par la formule : $\sigma = n_0 e^2 \bar{t}/m$, où n_0 est la concentration des électrons, $-e$ la charge d'un électron, m sa masse. Calculer \bar{t} . On donne : $n_0 = 8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

Chapitre 5

Changements d'état d'un corps pur

5.1 Notion de phase d'un corps pur

Rappelons qu'un *corps pur* est une substance composée d'un seul élément chimique.

On considère traditionnellement qu'un corps pur peut exister sous 3 *phases* (ou états) : les phases solide, liquide ou gazeuse. Ces 3 états ne sont que les états les plus couramment rencontrés dans les conditions les plus facilement réalisées de température et de pression. D'autres états ont été progressivement mis en évidence dans des régimes extrêmes de température et/ou de pression (supraconducteur, superfluide, plasma, fluide supercritique, etc.) ou mêmes des états intermédiaires comme les verres, les milieux granulaires, les émulsions ou les mousses ...

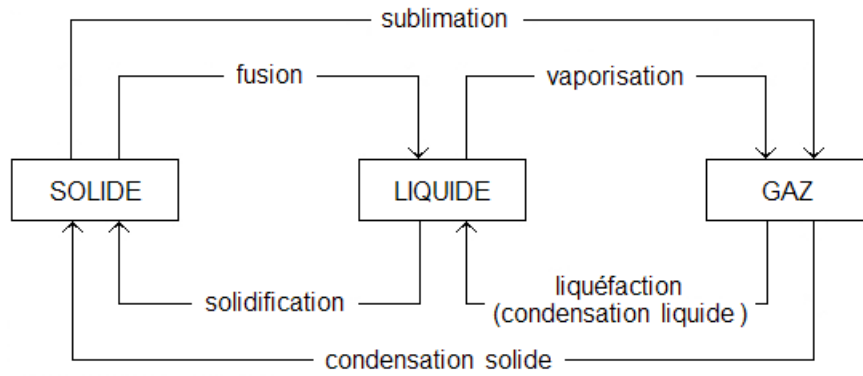
Les solides et liquides ont des densités voisines ($d \approx 1$), ils sont peu compressibles et constituent des *états condensés* de la matière. A contrario, les gaz sont des substances de beaucoup plus faibles densités ($d \ll 1$). Cependant les liquides et les gaz partagent la propriété d'être facilement déformables : ils constituent 2 exemples d'*états fluides* de la matière.

Ces constatations macroscopiques ont pour origine la nature des interactions entre atomes ou molécules au niveau microscopique, de très fortes dans un solide à modérées dans un liquide, et beaucoup faibles au sein des gaz, voire négligeables dans le cas des gaz parfaits. En termes énergétiques, les états condensés de la matière sont des états pour lesquels, au niveau microscopique, l'énergie potentielle domine l'énergie cinétique, $E_p \gg E_c$, tandis que pour les gaz l'énergie potentielle d'interaction entre les particules ne représentent qu'une faible perturbation de l'énergie cinétique, $E_p \ll E_c$.

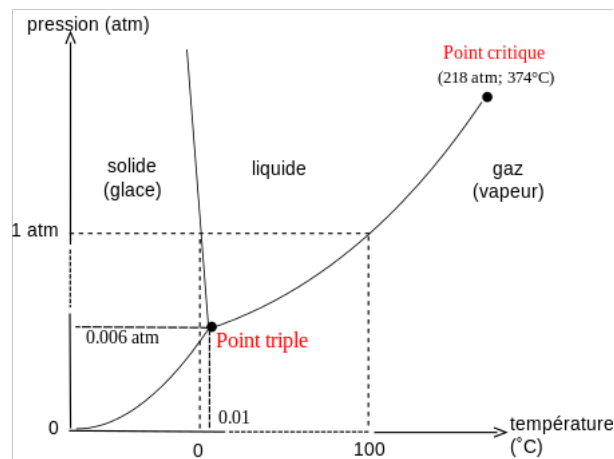
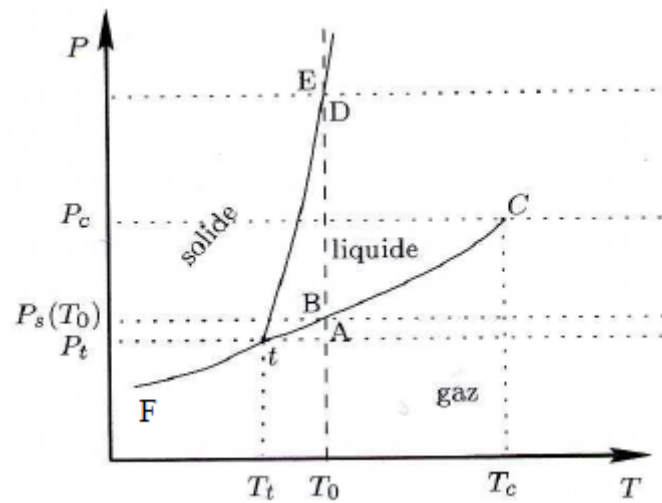
5.2 Diagrammes de phases d'un corps pur

En jouant sur les conditions de température et de pression (ou de volume), il est possible de passer d'un état à l'autre de la matière : on parle dans ce cas d'une *transition de phases*. De façon plus étonnante, on constate que 2 ou 3 phases peuvent coexister pour certaines conditions de température et pression.

Le schéma ci-dessous rappelle la terminologie utilisée pour caractériser ces transitions de phases :



Une première visualisation des changements d'états peut être obtenue dans un diagramme (T, p) :



La figure du haut correspond à la situation pour la plupart des corps purs :

- t correspond au point triple où les 3 états coexistent pour une pression et une température bien déterminées qui dépendent du corps pur considéré.
- C désigne le point critique au delà duquel on ne peut plus distinguer les phases gazeuse et liquide.
- les lignes $t - C$, $t - E$ et $t - F$ correspondent respectivement aux courbes de coexistence gaz-liquide, solide-liquide et solide-gaz.

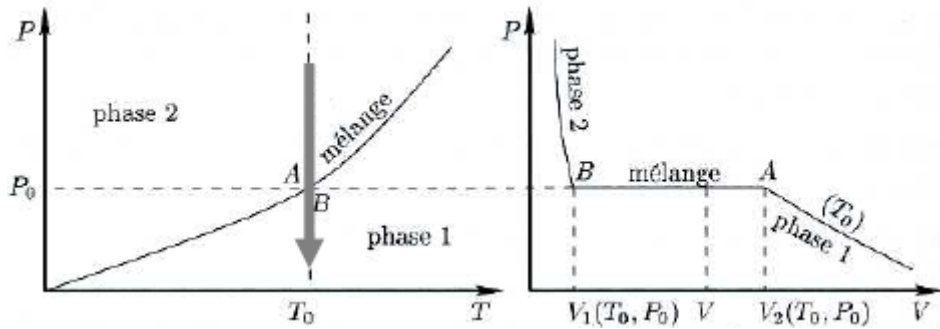
La figure du bas représente le même diagramme pour l'eau. On notera que la pente de la courbe de coexistence solide-liquide a une pente négative¹ (on en verra les conséquences

1. Le bismuth est un des autres rares éléments ayant le même comportement.

physiques un peu plus bas), dont l'origine tient aux interactions particulières entre molécules dans l'eau (présence de liaisons hydrogène).

On notera que le volume qui n'apparaît pas sur ce diagramme est fixé par l'équation d'état $f(p, V, T) = 0$ caractérisant l'état de la matière au point où on se trouve. Sur les courbes de coexistence, une autre information manquante est la proportion relative de chacune des 2 phases en coexistence.

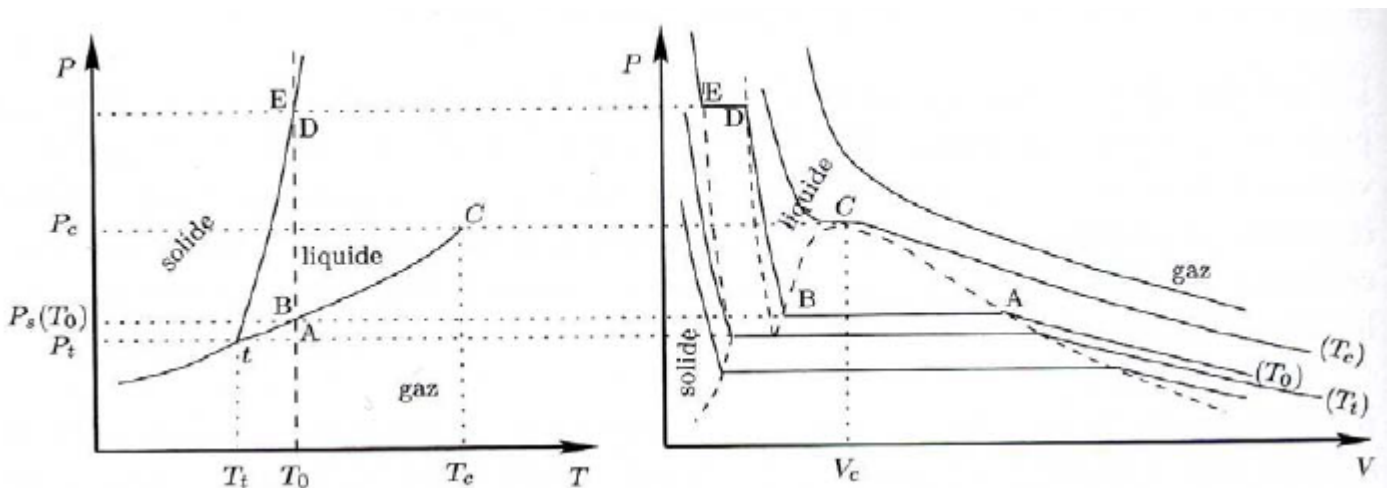
Pour mettre en évidence ces variations de volume, on peut utiliser le diagramme de Clapeyron (V, p) où T est maintenant la variable "cachée" :



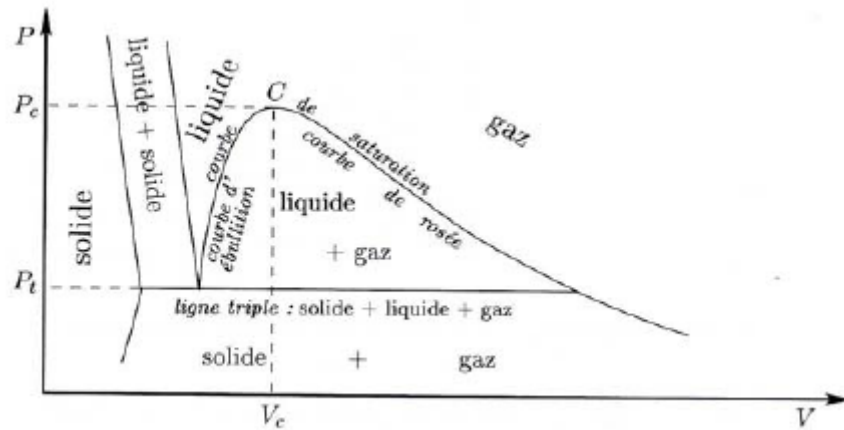
Une isotherme est représentée dans le diagramme de Clapeyron (figure de droite). On peut faire les remarques suivantes :

- en se déplaçant des grandes valeurs de V vers les plus petites, le corps suit les transformations suivantes : compression de la phase 1 jusqu'en A, en A un peu de phase 2 apparaît, entre A et B, on a coexistence des 2 phases, en B toute la phase 1 a disparu, le corps est entièrement dans la phase 2, au-delà de B, on comprime la phase 2.
- entre A et B, lorsque les 2 phases coexistent, la pression est constante : on parle de *palier de changement d'état*. Dans le cas de l'équilibre liquide-gaz, on parle de *pression de vapeur saturante* pour désigner la pression à laquelle le gaz coexiste avec sa phase liquide. La pression de vapeur saturante dépend de la température.

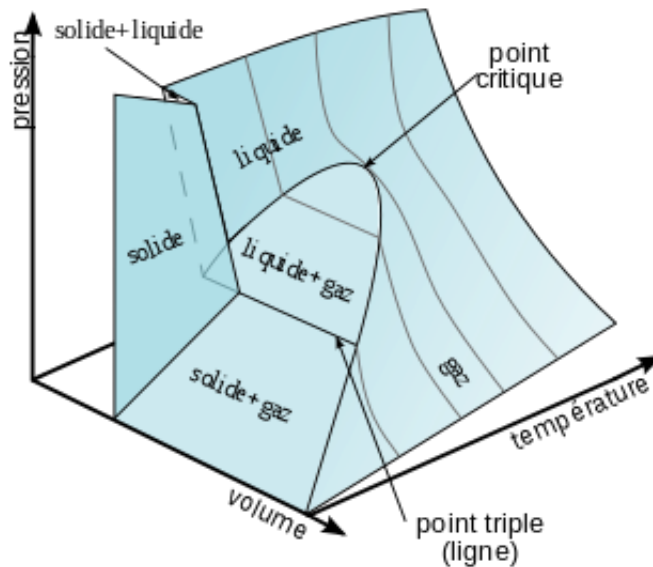
Dans le cas de la coexistence liquide-gaz, comme les liquides et les gaz doivent se confondre au point critique, on peut raisonnablement s'attendre à ce que les paliers de liquéfaction/vaporisation diminuent lorsque la température augmente. C'est bien ce qu'on observe lorsqu'on représente les courbes correspondant à plusieurs températures dans le diagramme (V, p), ce qu'on appelle *les isothermes d'Andrews* (figure de droite).



Pour améliorer la lisibilité, on simplifie parfois cette représentation en ne retenant que les frontières :



Enfin, il est possible d'utiliser une représentation tri-dimensionnelle (V, T, p) (ici, le cas de l'eau), dont la projection sur chacun des axes reproduit les diagrammes à 2 dimensions présentés plus haut :



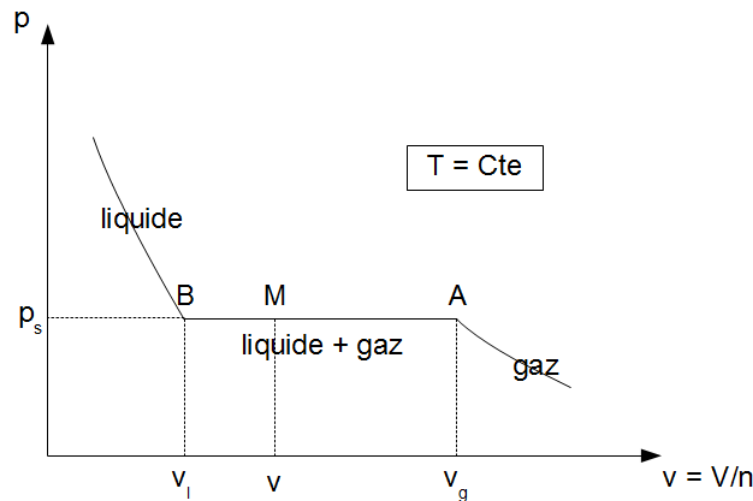
Pour terminer cette section, montrons comment on peut déterminer les fractions molaires des 2 phases en coexistence à partir du diagramme de Clapeyron, par exemple dans le cas de l'équilibre liquide/gaz. A nouveau une isotherme est schématisée dans le diagramme (V, p) sur la figure suivante. Sur cette figure, au lieu du volume, on a utilisé le volume molaire $v = V/n$ où V est le volume total du mélange étudié et n le nombre totale de moles de ce mélange. Avec des notations évidentes, on peut écrire :

$$\begin{aligned} V &= V_g + V_l, \\ n &= n_g + n_l \end{aligned}$$

On notera que les volumes molaires aux extrémités du plateau (points B et A sur la figure) sont tels que :

$$v_l = \frac{V_l}{n_l} \quad \text{et} \quad v_g = \frac{V_g}{n_g}$$

puisqu'il n'y a que du gaz ou du liquide aux extrémités du palier du changement d'états.



Avec ces notations, on peut donc écrire en un point quelconque M du mélange liquide gaz :

$$v = \frac{V}{n} = \frac{V_l n_l}{n_l n} + \frac{V_g n_g}{n_g n}$$

soit encore, en introduisant les fractions molaires de liquide $x_l = n_l/n$ et de gaz $x_g = n_g/n$:

$$v = x_l v_l + x_g v_g$$

La température et la pression étant fixées, les volumes molaires, v_l et v_g sont eux-mêmes fixés par l'équation d'état du liquide ou du gaz. Par exemple, si le gaz est parfait, on sait que $v_g = V_g/n_g = RT/p_s$, grandeur constante puisque la température et la pression de vapeur saturante p_s sont elles-mêmes constantes. Il en résulte que l'on peut calculer v dès lors que les fractions molaires x_l et x_g sont connues.

Inversement, si v est connu, on peut déterminer les fractions molaires qui vérifient :

$$v = (1 - x_g)v_l + x_g v_g \quad \implies \quad x_g = \frac{v - v_l}{v_g - v_l} = \frac{MB}{AB} \quad \text{et} \quad x_l = \frac{AM}{AB}$$

où on a utilisé que $x_l + x_g = 1$. Ces formules permettent donc une détermination graphique des fractions molaires de gaz et de liquide d'un mélange, à une température donnée, à partir des isothermes du diagramme de Clapeyron.

5.3 Chaleur latente

La *chaleur latente* d'un corps pur correspond à la quantité de chaleur (positive ou négative) nécessaire pour provoquer un changement de phase à une température donnée.

Rappelons que la pression est constante lors du changement de phase qui constitue donc une transformation isobare. La chaleur latente s'identifie donc avec la variation d'enthalpie entre les 2 phases (cf. chapitre sur le 1er principe). La chaleur latente est également couramment appelée *enthalpie de changement de phase*. Traditionnellement, la chaleur latente est notée, L , et on peut donc écrire :

$$L = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (\text{J})$$

où H_1 et H_2 désignent respectivement les chaleurs latentes correspondant à chacun des états.

La chaleur latente dépend du nombre de moles et de la masse du corps étudié. On introduit couramment des grandeurs intensives : la chaleur latente molaire et la chaleur latente massique définies par les relations suivantes

$$\frac{\Delta H}{n} \quad (\text{J.mol}^{-1}) \quad \text{et} \quad \frac{\Delta H}{m} \quad (\text{J.kg}^{-1})$$

Puisqu'il faut apporter de l'énergie pour provoquer une fusion, une vaporisation ou une sublimation, les chaleurs latentes correspondantes sont positives. Les chaleurs latentes des changements d'états inverses (solidification, liquéfaction et condensation) sont opposées. Par exemple,

$$L_{\text{fusion}} = -L_{\text{solidification}} > 0$$

Il faut beaucoup plus d'énergie pour provoquer un changement d'état que pour "chauffer" ou refroidir un corps dans une seule et même phase. Par exemple, lorsqu'on chauffe 1g d'eau à la pression atmosphérique, de la température ambiante (disons 20 degrés) à la température d'ébullition (100 degrés), il faut fournir environ 80 calories, soit 340 joules, mais 2000 joules seront nécessaire pour vaporiser complètement le gramme d'eau. La raison de cette différence d'ordre de grandeur est d'origine microscopique : vaporiser l'eau nécessite de briser les liaisons moléculaires qui assurent la cohérence du liquide, tandis qu'une augmentation de température en phase liquide correspond seulement à un faible apport d'énergie cinétique aux molécules de liquide.

5.4 Formule de Clapeyron

Dans le diagramme de Clapeyron, lorsqu'on passe d'une isotherme à une température T , à une isotherme voisine à la température $T + dT$, la pression à laquelle s'effectue le changement de phase passe de p à $p + dp$. La pression d'équilibre des 2 phases est donc une fonction de la température d'équilibre et c'est précisément cette relation qu'établit la formule de Clapeyron.

Au cours d'un changement d'état d'une phase α à une phase β , la pression d'équilibre $p_{\alpha \rightarrow \beta}$ varie avec la température d'équilibre T selon la formule de Clapeyron (admise) :

$$\frac{dp_{\alpha \rightarrow \beta}}{dT} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(v_{\beta} - v_{\alpha})}$$

où $L_{\alpha \rightarrow \beta}$ est la chaleur latente de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ et $v_{\beta} - v_{\alpha}$ la différence des volumes molaires des 2 phases.

Considérons par exemple le cas de la vaporisation d'un liquide. Alors la phase α est la phase liquide et la phase β est la phase gazeuse, $v_{\beta} - v_{\alpha} = v_g - v_l \approx v_g > 0$. $L_{\text{vaporisation}}$ étant positive, on en déduit que $\frac{dp}{dT} > 0$, c'est-à-dire que la pente de la courbe de coexistence liquide-gaz est positive dans le diagramme (T, p) , ce qui est bien conforme à l'expérience. Réciproquement, si on considère la liquéfaction d'un gaz, $L_{\text{liquéfaction}} < 0$, mais comme $v_{\beta} - v_{\alpha} = v_l - v_g$ est également négative, $\frac{dp}{dT}$ reste positive comme il se doit.

On a fait remarquer au début de ce chapitre que l'eau était un cas particulier dans la mesure où la pente de la courbe de coexistence solide-liquide était de pente négative dans le diagramme (T, p) . Comme la chaleur latente de fusion est positive, cela n'est possible que si $v_l - v_s < 0$, ce qui correspond bien à la réalité : la glace a la particularité d'occuper un volume plus important que la même masse d'eau liquide.

Cas du gaz parfait

Considérons le cas d'un équilibre solide-gaz ou liquide-gaz lorsque le gaz est un gaz parfait. Pour ces 2 équilibres, le volume molaire de la phase condensée (solide ou liquide) est négligeable par rapport au volume molaire du gaz. Dans le cas du gaz parfait, le volume molaire vaut $v_g = RT/p$ et la formule de Clapeyron conduit à une équation différentielle que l'on peut intégrer :

$$v_g = \frac{RT}{p} \implies \frac{dp}{dT} = \frac{pL}{RT^2} \implies \frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2}$$

A strictement parler, L dépend de T mais sa variation est faible avec T si on considère une variation en température pas trop importante. Dans ce cas l'intégration entre une température T_1 et une température T_2 conduit aussitôt au résultat :

$$p_2 = p_1 \exp \left[\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

Comme on le voit, la représentation de $\ln p$ en fonction de $1/T$ permet d'accéder expérimentalement à la chaleur latente L .

5.5 Exercices

5.5.1 Application de la formule de Duperray

Un récipient contient n moles d'eau à la température de 20°C . On pourra utiliser la formule empirique de Duperray

$$P_s = P_0 \left(\frac{T}{100} \right)^4$$

pour calculer la pression de vapeur saturante, P_s , où $P_0 = 1 \text{ atm}$, et où T est la température exprimée en degré Celsius.

1. Pour quelle pression a-t-on un équilibre liquide-vapeur à $T = 20^\circ \text{C}$?
2. Sous quelle forme trouve-t-on l'eau aux pressions de 50 Pa et 1500 Pa ?
3. A quelle température observerait-on l'ébullition de l'eau sous une pression d'une demi-atmosphère ?

5.5.2 Fusion de la glace à des températures négatives

On donne les volumes massiques de l'eau liquide, u_ℓ et de la glace, u_s , ainsi que la chaleur latente massique de fusion de la glace à 0°C , L_f :

$$u_\ell = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad u_s = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad L_f = 3.33 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

1. Utilisez la formule de Clapeyron pour déterminer la pente $\frac{dp}{dT}$ de la courbe de coexistence solide-liquide au voisinage de 0°C .
2. En assimilant la courbe de fusion à une demi-droite, calculer la pression sous laquelle la glace fond à -1°C .
3. En estimant les ordres de grandeurs, la glace peut-elle fondre sous la pression exercée par un patineur sur la glace lorsque celle-ci est à une température légèrement négative ?

5.5.3 Formule de Dupré

En admettant que la chaleur latente massique de vaporisation soit de la forme $L = A - BT$, que l'on puisse appliquer l'équation d'état des gaz parfaits à la vapeur, et que l'on puisse négliger le volume massique du liquide devant celui de la vapeur, démontrer la formule de Dupré donnant la pression de vapeur saturante, P_s , en fonction de la température, T :

$$\ln P_s = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \ln T$$

On donnera les expressions des constantes, α , β et γ en fonction de A , B , et de la masse molaire, M de la vapeur.

5.5.4 Chaleur latente et calorimétrie

Le même calorimètre que celui étudié dans l'exercice 2.5.6 du chapitre 2, contient 100 g d'eau à 20 ° C dans lequel on ajoute 250 g d'eau à 40 ° C.

1. Calculer la température finale d'équilibre.
2. On introduit 100 g de glace à 0 ° C dans le mélange précédent à l'équilibre. La glace fond entièrement et la nouvelle température d'équilibre mesurée est 9 ° C.
Calculer la chaleur latente massique de fusion de la glace à 0 ° C.