




Le Cours de Physique de Karlsruhe  
pour le niveau lycée

**Thermodynamique**

# Le Cours de Physique de Karlsruhe


Un manuel pour le niveau lycée

 Electroynamique

 Thermodynamique

 Oscillations, ondes, données

 Mécanique

 Physique atomique, physique nucléaire, physique des particules

Friedrich Herrmann

Professeur à l'Institut de Technologie de Karlsruhe

Édition 2021

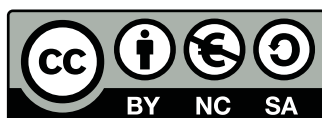
Auteur : Friedrich Herrmann, Co-auteur : Holger Hauptmann

Traduction de l'allemand à l'anglais : Kathrin Schilling

Traduction de l'anglais au français : Antoine Archer, Olivier Authier, Jean-François Combes, Franck David

Figures : F. Herrmann, H. Schwarze

Mise en page : H. Schwarze



Sous licence Creative Commons

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>

# CONTENU

## 1 Chaleur

---

1.1 Entropie et température	5	1.10 Relation entre courant d'énergie et courant d'entropie	19
1.2 La différence de température comme force motrice d'un courant d'entropie	7	1.11 Production d'entropie par les courants d'entropie	21
1.3 La pompe à chaleur	8	1.12 Moteurs thermiques	22
1.4 La température absolue	9	1.13 Sources d'entropie pour les moteurs thermiques	24
1.5 Production d'entropie	10	1.14 Perte d'énergie et rendement	25
1.6 Le courant d'entropie	13	1.15 Le rendement des processus de combustion	27
1.7 Conductivité de l'entropie	13	1.16 Mesurer l'entropie	28
1.8 Transfert d'entropie par convection	16	1.17 La capacité thermique	30
1.9 L'entropie en tant que porteur d'énergie	18	1.18 La relation entre l'apport d'énergie et le changement de température	33

## 2 Gaz

---

2.1 Matière à l'état gazeux et à l'état condensé	35	2.5 Pourquoi l'air au-dessus de la surface de la Terre devient plus froid avec l'altitude ?	44
2.2 Relations qualitatives entre $S$ , $T$ , $V$ et $p$	37	2.6 La convection thermique	44
2.3 Relations quantitatives entre $S$ , $T$ , $V$ et $p$	39	2.7 Processus irréversibles avec les gaz	46
2.4 Le mode de fonctionnement des moteurs thermiques	42		

## 3 Grandeurs de type substance

---

3.1 Grandeurs de type substance	48	3.3 Courants d'énergie	51
3.2 La force motrice des courants	49	3.4 Masse et potentiel gravitationnel	51

## 4 Quantité de matière et potentiel chimique

---

4.1 La quantité de matière	53	4.4 La quantité de matière en tant que porteur d'énergie	58
4.2 Le potentiel chimique	54	4.5 La relation entre le potentiel chimique et la pression	58
4.3 De quoi dépend le potentiel chimique	54	4.6 Résistance chimique	62

<b>5 Transitions de phase</b>					
5.1	Qu'est-ce qu'une phase ?	63	5.6	Ebullition et évaporation	71
5.2	La force motrice pour les transitions de phase	64	5.7	La résistance chimique des transitions de phases	72
5.3	Le bilan de chaleur pour les transitions de phase	67	5.8	Tout s'évapore, tout se dissout	73
5.4	Transition de phase dans une expérience de pensée	68	5.9	Transitions de phase dans la nature et la technologie	75
5.5	Pression partielle et humidité de l'atmosphère	69			
<b>6 Courants couplés</b>					
6.1	Une substance – plusieurs porteurs d'énergie	77	6.4	Convertisseurs d'énergie thermoélectrique	84
6.2	Plusieurs forces motrices	80	6.5	Convertisseur d'énergie électrochimique	86
6.3	Equilibres	81			
<b>7 Rayonnement thermique</b>					
7.1	La lumière a de l'entropie	89	7.3	Emission et absorption, corps noirs	92
7.2	Le gaz lumière – rayonnement thermique	90	7.4	Processus réversibles et irréversibles avec la lumière	95
<b>8 Courants d'entropie dans les couches de gaz des planètes et des étoiles</b>					
8.1	La troposphère	99	8.5	Le transport de l'entropie à travers la fenêtre atmosphérique	104
8.2	Stratification des liquides	100	8.6	L'influence des gaz à effet de serre sur le transport d'entropie à travers la troposphère	105
8.3	Stratification dans les gaz	102	8.7	Le transport de la chaleur au sein du soleil et des autres étoiles	106
8.4	Le transport convectif d'énergie à travers la troposphère	104			



# 1 CHALEUR

La science de la chaleur s'intéresse à la description des phénomènes liés au réchauffement ou au refroidissement des objets. À l'instar de notre étude des bilans de quantité de mouvement en mécanique, la science de la chaleur nous amènera à nous pencher encore et encore sur les bilans de chaleur.

Il est important de comprendre les phénomènes naturels ainsi que le fonctionnement des appareils techniques et des machines.

La vie sur Terre n'est possible que grâce à un énorme flux de chaleur qui provient du soleil. Le climat et la météo sur Terre sont essentiellement déterminés par des processus thermiques. (« Thermique » signifie « qui concerne la chaleur ».)

Un très grand nombre de machines fonctionnent en tirant parti des lois de la chaleur : le moteur des voitures, les turbines à vapeur des centrales électriques, la pompe à chaleur du réfrigérateur.

Les pertes de chaleur de chaque maison et la compensation de chaleur par le chauffage peuvent être décrites quantitativement avec les ressources de la science de la chaleur.

Il convient également de garder à l'esprit le rôle important que joue la chaleur dans les réactions chimiques.

## 1.1 Entropie et température

Comme chaque fois que nous introduisons un nouveau domaine de la physique, nous devons d'abord nous familiariser avec nos principaux outils : les grandeurs physiques avec lesquelles nous allons travailler. En mécanique, nous avons commencé par deux grandeurs afin de décrire l'état de mouvement d'un objet — la vitesse et la quantité de mouvement. En conséquence, nous commençons la science de la chaleur en introduisant deux grandeurs, qui décrivent l'état thermique d'un objet.

L'une de ces grandeurs, la température, vous la connaissez déjà. Elle est abrégée par la lettre grecque  $\vartheta$  (prononcée « thêta ») et mesurée dans l'unité  $^{\circ}\text{C}$  (prononcée « degrés Celsius »). Ainsi, la phrase « la température est de 18 degrés Celsius » peut être abrégée en :

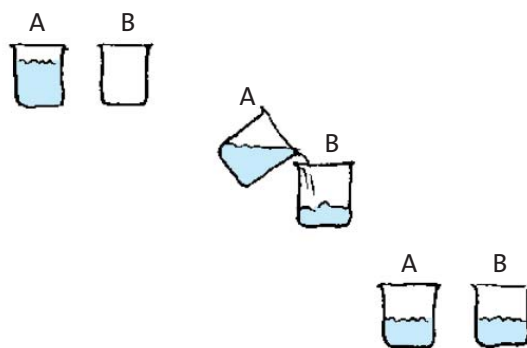
$$\vartheta = 18^{\circ}\text{C}.$$

Il est fort probable que vous connaissiez également la deuxième grandeur dont nous avons besoin, mais sous un nom différent de celui utilisé en physique. Nous faisons référence à ce que l'on appelle familièrement « quantité de chaleur » ou simplement « chaleur ». Son nom physique est *l'entropie*, son symbole  $S$  et son unité de mesure le Carnot, abrégée Ct. Par conséquent, si le contenu d'entropie d'un objet s'élève à 20 Carnot, nous pouvons écrire :

$$S = 20 \text{ Ct}.$$

L'unité de mesure porte le nom de Sadi Carnot (1796 — 1832), un physicien qui a largement contribué à l'invention de l'entropie.

Pour illustrer la différence entre entropie et température, nous allons faire une expérience simple, Fig. 1.1. Dans un verre A, il y a 1 l d'eau dont la température est de  $80^{\circ}\text{C}$ . Nous versons la moitié de cette eau dans un autre verre B, vide. Que se passe-t-il pour la température et pour l'entropie au cours de ce processus ? La température de l'eau dans chacun des verres A et B après le transvasement est égale à la température de l'eau dans A avant le transvasement. L'entropie, en revanche, se répartit entre les verres A et B au cours du processus. S'il y avait initialement 100 Carnot dans A, il y aura 50 Carnot dans A et 50 Carnot dans B à la fin.



**Fig. 1.1** La moitié de l'eau du récipient A est versée dans le récipient B.

## Entropie et température

La température caractérise donc l'état de chaleur (ou de froid) d'un objet, quelle que soit sa taille. L'entropie, en revanche, est quelque chose qui est contenu dans l'objet.

Dès que nous explorerons les propriétés de la grandeur entropie dans ce qui suit, il faudra simplement garder à l'esprit que l'entropie est ce que nous appelons familièrement la chaleur.

Comparons les deux verres d'eau de la Fig. 1.2. Tous deux contiennent la même quantité d'eau. L'eau du verre de gauche est chaude, elle a une température de 70 °C ; l'eau du verre de droite est froide, sa température est de 10 °C. Quel verre contient le plus d'entropie ? (Quel verre contient le plus de chaleur ?). Celui de gauche, bien sûr.

Plus la température d'un objet est élevée, plus il contient d'entropie.

Comparons maintenant les verres d'eau de la Fig. 1.3. Leurs températures sont égales, mais la masse de l'eau à gauche et à droite n'est pas la même. Quel verre d'eau contient le plus d'entropie ? De nouveau celui de gauche.

Plus la masse d'un objet est grande, plus il contient d'entropie.

Enfin, nous comparons les deux verres de la Fig. 1.4. La température est la même dans le verre de gauche et celui de droite, ainsi que la masse. Cependant, les verres contiennent des liquides différents : celui de gauche contient de l'eau, celui de droite de l'alcool. (Comme la masse volumique de l'alcool est inférieure à celle de l'eau, le volume de l'alcool dans le récipient de droite est plus grand). Malgré une masse et une température égales, les contenus d'entropie ne sont pas égaux : un kilogramme d'eau contient un peu plus d'entropie qu'un kilogramme d'alcool.

L'entropie contenue dans un objet dépend de la matière de cet objet.

Nous analyserons plus tard comment l'entropie dépend précisément de la température, de la masse et de la matière.

Maintenant, nous allons revoir l'expérience de la Fig. 1.1. Le verre A contient 1 l d'eau dont le contenu d'entropie est de 4000 Ct. Nous remplissons 1/4 de l'eau, c'est-à-dire 250 ml, dans l'autre verre, vide, B. Quelle quantité d'entropie est contenue dans A, et quelle quantité dans B après ce processus ? Au cours du processus, l'entropie a été divisée dans le même rapport que la

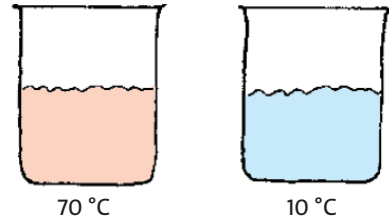


Fig. 1.2 L'eau contenue dans le verre de gauche contient plus d'entropie que celle du verre de droite.

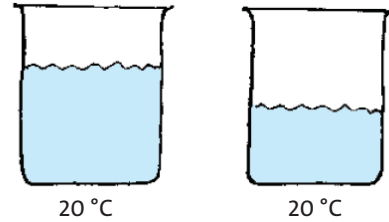


Fig. 1.3 L'eau contenue dans le verre de gauche contient plus d'entropie que celle du verre de droite.

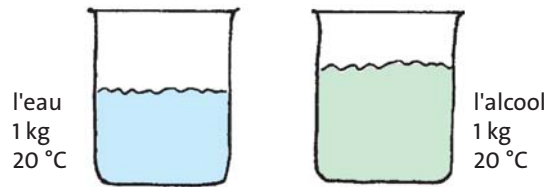


Fig. 1.4 Un kilogramme d'eau à une température de 20 °C contient un peu plus d'entropie qu'un kilogramme d'alcool à 20 °C.

quantité d'eau. Par conséquent, 1000 Ct ont été versés dans le verre B tandis que 3000 Ct sont restés dans A.

Que représente 1 Carnot ? Est-ce beaucoup ou peu d'entropie ? 1 Carnot est une unité relativement pratique : 1 cm<sup>3</sup> d'eau à une température de 25 °C contient 3,88 Ct. Retenez comme ordre de grandeur :

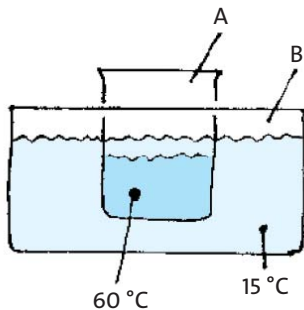
1 cm<sup>3</sup> d'eau à une température normale contient environ 4 Ct.

### Exercices

1. L'air d'une pièce A d'un volume de 75 m<sup>3</sup> a une température de 25 °C. L'air d'une autre pièce B, d'un volume de 60 m<sup>3</sup>, a une température de 18 °C. Quelle pièce contient le plus d'entropie ?
2. Le café contenu dans une cafetière pleine contient 3900 Ct. Ensuite, des quantités égales de café sont versées dans trois tasses. Après cela, la cafetière est à moitié pleine. Quelle quantité d'entropie est contenue dans la cafetière après avoir été versée ? Quelle quantité est contenue dans chaque tasse ?

## 1.2 La différence de température comme force motrice d'un courant d'entropie

Nous plongeons un récipient A contenant de l'eau chaude dans un récipient B contenant de l'eau froide, Fig. 1.5. Nous souhaitons observer ce qui se passe et expliquer ensuite l'observation.

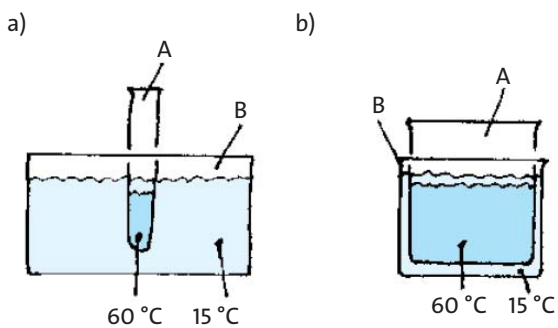


**Fig. 1.5** L'entropie circule du récipient interne A vers le récipient extérieur.

Commençons avec l'observation : la température de l'eau A diminue, celle de l'eau en B augmente. Les températures se rapprochent l'une de l'autre et deviennent finalement égales. La température en B augmente, mais pas au-delà de la température en A.

Explication : l'entropie s'écoule de A vers B jusqu'à ce que les températures soient devenues égales.

L'expérience peut être répétée avec d'autres récipients, Fig. 1.6a et b.



**Fig. 1.6** Dans les deux cas, l'entropie s'écoule du récipient interne vers le récipient externe.

L'eau des deux récipients atteint toujours la même température. Dans le cas de la Fig. 1.6a, cette température finale est plus proche de la température initiale de B ; dans le cas de la Fig. 1.6b, elle est plus proche de la température initiale de A. Dans les deux cas, nous avons :

$$\vartheta_A = \vartheta_B.$$

Bien sûr, il est possible de commencer de manière à ce que le récipient interne A ait la température la plus basse, et le récipient extérieur B la plus haute. Dans ce cas également, les températures se rapprochent l'une de l'autre et finissent par s'ajuster à la même valeur. Nous concluons :

L'entropie s'écoule d'elle-même des zones à température élevée vers les zones à température plus basse.

Une différence de température  $\vartheta_A - \vartheta_B$  peut donc être interprétée comme une force motrice pour un courant d'entropie.

Une différence de température est une force motrice pour un courant d'entropie.

Maintenant, il est facile de comprendre que le courant d'entropie dans les expériences des Fig. 1.5 et Fig. 1.6 finit par s'arrêter de circuler : lorsque les températures deviennent égales, la force motrice du courant d'entropie disparaît.

L'état d'égalité des températures qui est atteint à la fin est appelé *équilibre thermique*.

Devant vous, il y a une tasse de thé. Le thé est encore trop chaud pour être bu. Vous attendez donc qu'il refroidisse. Mais que s'est-il passé pendant le refroidissement ? Comme la température du thé est initialement plus élevée que celle de l'air et de la table, un courant d'entropie s'écoule du thé vers l'environnement. L'environnement se réchauffe-t-il au cours de ce processus ? À proprement parler, oui. Mais l'entropie qui provient du thé se répartit tellement qu'on ne la remarque pratiquement plus.

Nous touchons différents objets dans la salle de classe. Certains d'entre eux semblent frais : le métal des bureaux, les poteaux en béton. D'autres semblent moins froids, par exemple le bois des pupitres. Certains sont presque chauds : un gant de laine ou un morceau de polystyrène. La température d'un objet en fer semble être plus basse que celle d'un objet en bois. Cette observation devrait vous étonner, car nous venons juste d'énoncer : « l'entropie s'écoule d'elle-même des lieux de plus haute température vers les lieux de plus basse température ». Par conséquent, l'entropie devrait s'écouler continuellement des parties en bois vers les parties en fer du bureau. Dans ce processus, le fer se réchaufferait et le bois se refroidirait jusqu'à ce que ... ? Jusqu'à ce que les températures soient égales.



## La pompe à chaleur

Au lieu de se poser des questions, nous devrions mesurer les températures des différents objets de la classe à l'aide d'un thermomètre, afin de ne pas avoir à nous fier à nos sens. Le résultat est surprenant. Toutes les températures sont égales. Le fer, le bois et le polystyrène ont tous la même température, à condition que les objets aient été dans la même pièce suffisamment longtemps pour que leurs températures deviennent égales.

Ce n'est qu'en hiver que les objets situés plus haut dans la pièce auront une température légèrement plus élevée que ceux qui sont situés plus bas. Cela est dû au fait que l'air chaud du chauffage monte vers le haut. Ainsi, l'établissement de l'équilibre thermique est constamment entravé par le chauffage. En été, par contre, l'équilibre peut généralement être établi facilement. Concluons pour l'instant : notre intuition du « chaud » et du « froid » nous a induit en erreur. Dans l'une des sections suivantes, vous apprendrez comment cette illusion a pu naître et pourquoi elle n'en est pas une.

### Exercices

- (a) Pendant la cuisson, l'entropie passe de la plaque chauffante à la casserole. Pourquoi ?  
(b) La casserole est placée sur un dessous de table sur la table. L'entropie va alors de la casserole au dessous de table. Pourquoi ?  
(c) Une bouteille de coca froide est posée sur la table. La table devient froide à l'endroit où se trouve la bouteille. Pourquoi ?
- Un grand bloc métallique A a une température de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un petit bloc du même métal a une température de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les deux blocs sont mis en contact pour que l'entropie puisse s'écouler de l'un à l'autre. De quel bloc à quel bloc l'entropie s'écoule-t-elle ? La température finale sera-t-elle plus proche de  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  ou plus proche de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ?
- Devant vous, il y a un petit bloc métallique chaud et un grand bloc froid.  
(a) Pouvez-vous dire lequel des deux a le plus d'entropie ?  
(b) Vous mettez les blocs en contact l'un avec l'autre. Qu'arrive-t-il à la température et à l'entropie ?  
(c) Quel bloc contient le plus d'entropie à la fin ?
- Trois objets A, B et C sont constitués du même matériau, A et B ont le même volume, C est plus grand. A a la même température que C, B est plus froid.  
(a) Comparez les contenus en entropie.  
A et B sont mis en contact de sorte que de nouvelles valeurs de température et d'entropie apparaissent.  
(b) Comparez-les entre elles et avec les valeurs initiales.  
(c) Maintenant, C est mis en contact avec A. Comparez les nouvelles températures et entropies entre elles ainsi qu'avec les valeurs de (a) et (b).

## 1.3 La pompe à chaleur

Le fait que l'entropie s'écoule d'elle-même de l'objet à température plus élevée vers l'objet de température plus basse ne signifie pas qu'elle ne pourrait pas du tout s'écouler dans la direction opposée, c'est-à-dire du froid vers le chaud. Cela est possible, mais pas « par elle-même ». Pour y parvenir, il faut appliquer une certaine « force » : une pompe pour l'entropie est nécessaire. Le nom de pompe à chaleur est devenu couramment utilisé pour un tel dispositif. Aujourd'hui, tout le monde a une pompe à chaleur à la maison : elle équipe les réfrigérateurs et sert à transporter l'entropie de l'intérieur du réfrigérateur vers l'extérieur. Avant d'examiner le réfrigérateur en détail, nous devons connaître certains aspects fondamentaux de la pompe à chaleur.

Comme n'importe quelle autre pompe, la pompe à chaleur dispose de deux liaisons pour la « substance » à pomper : une entrée et une sortie. Une pompe à eau a une entrée et une sortie pour l'eau. Une pompe à quantité de mouvement a une entrée et une sortie pour la quantité de mouvement. De manière analogue, la pompe à chaleur a une entrée et une sortie pour l'entropie, Fig. 1.7.

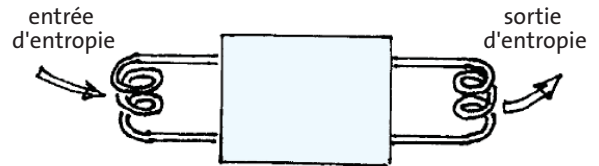


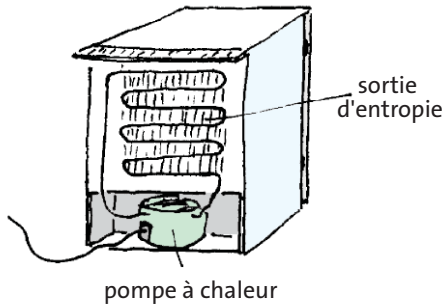
Fig. 1.7 La pompe à chaleur a une entrée et une sortie pour l'entropie.

L'entrée et la sortie sont toutes deux constituées d'un circuit d'échangeur en forme de bobine à travers laquelle circule un liquide ou un gaz. C'est ainsi que l'entropie est transportée vers la pompe et hors de celle-ci.

Une pompe à chaleur transporte l'entropie des zones à basse température vers des zones à température plus élevée.

Refroidir un objet, c'est lui enlever de l'entropie ; chauffer un objet, c'est l'alimenter en entropie. La Fig. 1.7 montre qu'une pompe à chaleur peut être utilisée aussi bien pour refroidir que pour chauffer. Les pompes à chaleur sont effectivement utilisées pour les deux usages.

Examinons de plus près le réfrigérateur, Fig. 1.8. La pompe à chaleur est située en bas, à l'arrière du réfrigé-

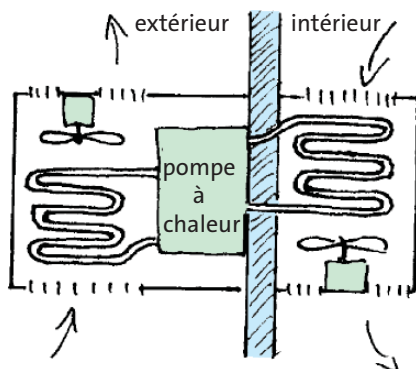


**Fig. 1.8** Vue arrière du réfrigérateur. La figure montre la pompe à chaleur et les serpentins par lesquels l'entropie quitte le réfrigérateur.

rateur. La sortie d'entropie est également visible à l'arrière : un circuit en forme de serpent qui occupe une grande partie de l'arrière du réfrigérateur. Pour faciliter le transfert de l'entropie à l'air, les tubes de l'échangeur en serpentif sont équipés d'ailettes. Vous reconnaissez l'extraction de l'entropie du réfrigérateur par le fait que le serpentif est chaud tant que le réfrigérateur fonctionne. L'entrée d'entropie est située à l'intérieur du réfrigérateur. Dans les anciens réfrigérateurs, cette bobine est encore très visible ; dans les réfrigérateurs modernes, elle est intégrée dans la paroi du congélateur.

Certaines maisons sont chauffées par une pompe à chaleur. Ici, l'entropie est prélevée dans l'air extérieur ou, si disponible, dans une rivière coulant à proximité. L'eau de certaines piscines est également chauffée de cette manière.

Un autre appareil dans lequel une pompe à chaleur est utilisée est le climatiseur. Un climatiseur règle une certaine température et une certaine humidité à l'intérieur d'un bâtiment. Par conséquent, il doit également refroidir l'air du bâtiment, ce qui peut être réalisé au moyen d'une pompe à chaleur. La Fig. 1.9 illustre un



**Fig. 1.9** Unité de climatisation simple. Les ventilateurs à l'intérieur et à l'extérieur permettent d'améliorer l'échange de chaleur avec l'air.

simple climatiseur qui ne peut que refroidir l'air à l'intérieur d'une pièce.

### Exercices

1. Examinez le réfrigérateur de votre maison. Recherchez la pompe à chaleur, l'entrée et la sortie de l'entropie. Touchez les serpentins de la sortie d'entropie.
2. Qu'arrive-t-il à l'entropie lorsque la porte du réfrigérateur reste ouverte longtemps ?

## 1.4 La température absolue

Quelle quantité d'entropie peut être pompée hors d'un objet ?

Quelle quantité d'entropie contient-il ?

Tout d'abord, nous devons comprendre qu'il s'agit de deux questions différentes.

S'il n'y a que de l'entropie positive, seule la quantité d'entropie qu'un objet contient peut être pompée hors de celui-ci. Tout comme il est impossible de pomper plus d'air d'un récipient qu'il n'en contient.

La situation serait différente s'il existait également une entropie négative. Dans ce cas, l'entropie pourrait encore être pompée d'un objet si son contenu d'entropie était de zéro Carnot. Si, par exemple, 5 Ct supplémentaires étaient pompés, l'objet contiendrait ensuite moins 5 Carnot. Nous savons que cela est possible pour la quantité de mouvement : la quantité de mouvement peut être retirée d'un corps au repos, c'est-à-dire d'un objet avec une quantité de mouvement de zéro Huygens ; alors, sa quantité de mouvement deviendra négative.

Par conséquent, nous pouvons remplacer les questions initiales par une autre : l'entropie négative existe-t-elle ? (Nous pourrions alors dire que l'entropie négative est ce que nous appelons familièrement « froid » ou « quantité de froid »).

En principe, la réponse à cette question est facile. Tout ce dont nous avons besoin est une très bonne pompe à chaleur. Nous prenons un objet quelconque, comme une brique, et nous pompions l'entropie hors de celui-ci aussi longtemps que possible. Faisons un premier essai avec le réfrigérateur. De cette façon, la température de la brique pourrait diminuer jusqu'à 5°C. Nous ne pouvons pas aller plus loin car la pompe à chaleur du réfrigérateur n'est pas en mesure de faire mieux. Cependant, on pourrait enlever plus d'entropie à la brique en la mettant dans le congélateur. La température va alors diminuer à -18°C. Mais il existe des pompes à chaleur encore meilleures (et, bien sûr, plus

## Production d'entropie

chères). Avec elles, des températures encore plus basses peuvent être atteintes. Ces pompes à chaleur sont appelées machines frigorifiques.

Il existe des machines frigorifiques qui peuvent abaisser la température de notre brique à  $-200^{\circ}\text{C}$ . L'air est déjà liquide à cette température. De telles machines sont en fait utilisées pour liquéfier l'air ; et il existe des machines frigorifiques qui pourraient extraire encore plus d'entropie de notre brique. On pourrait le reconnaître au fait que la température pourrait baisser encore plus. C'est ainsi que  $-250^{\circ}\text{C}$ , puis  $-260^{\circ}\text{C}$  et  $-270^{\circ}\text{C}$  et, avec encore plus d'efforts,  $-271^{\circ}\text{C}$ ,  $-272^{\circ}\text{C}$ ,  $-273^{\circ}\text{C}$  pourraient être atteintes.  $-273,15^{\circ}\text{C}$  est cependant la limite. Malgré les plus grands efforts et l'utilisation de tous les moyens possibles, la température ne peut descendre plus bas.

L'explication est simple :

- A cette température, la brique ne contient plus d'entropie.
- L'entropie ne peut admettre de valeurs négatives.

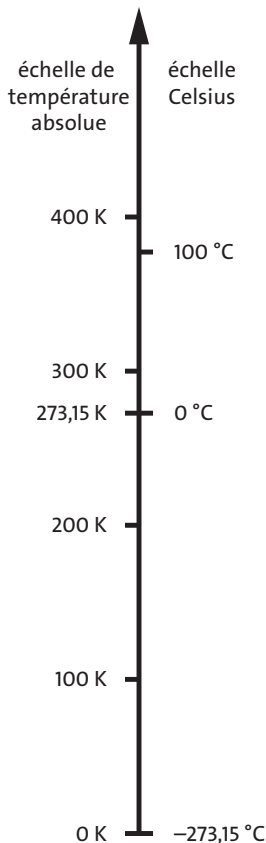


Fig. 1.10 Échelle Celsius et échelle de température absolue

La température la plus basse qu'un corps puisse avoir est de  $-273,15^{\circ}\text{C}$ . A cette température, il ne contient plus d'entropie.

$$\text{Pour } \vartheta = -273,15^{\circ}\text{C}, S = 0 \text{ Ct.}$$

Après avoir découvert qu'il existe une température minimale, il était logique d'introduire une nouvelle échelle de température. Cette nouvelle *échelle de température absolue* est décalée par rapport à l'échelle Celsius de manière à ce que son point zéro soit à  $-273,15^{\circ}\text{C}$ . Le symbole de la température absolue est  $T$ , l'unité de mesure le Kelvin, en abrégé K. La Fig. 1.10 montre comment les deux échelles sont liées. Gardez à l'esprit qu'une différence de température de  $1^{\circ}\text{C}$  est égale à une différence de 1 K.

La température d'ébullition de l'eau sur l'échelle Celsius est :

$$\vartheta = 100^{\circ}\text{C}$$

et

$$T = 373,15 \text{ K}$$

sur l'échelle absolue.

Le point zéro de l'échelle de température absolue est à  $-273,15^{\circ}\text{C}$ . L'unité de mesure de la température absolue est le Kelvin.

### Exercices

1. Convertissez les températures Celsius suivantes en températures absolues :
  - $0^{\circ}\text{C}$  (température de fusion de l'eau)
  - $25^{\circ}\text{C}$  (température normale)
  - $100^{\circ}\text{C}$  (température d'ébullition de l'eau)
  - $-183^{\circ}\text{C}$  (température d'ébullition de l'oxygène)
  - $-195,8^{\circ}\text{C}$  (température d'ébullition de l'azote)
  - $-268,9^{\circ}\text{C}$  (température d'ébullition de l'hélium)
  - $-273,15^{\circ}\text{C}$  (point zéro absolu)
2. Convertissez les températures absolues suivantes en températures Celsius :
  - $13,95 \text{ K}$  (température de fusion de l'hydrogène)
  - $20,35 \text{ K}$  (température d'ébullition de l'hydrogène)
  - $54,35 \text{ K}$  (température de fusion de l'oxygène)
  - $63,15 \text{ K}$  (température de fusion de l'azote)

## 1.5 Production d'entropie

Une pompe à chaleur peut être utilisée pour chauffer une pièce. L'entropie est transférée dans la maison de-

puis l'extérieur. Cependant, la plupart des systèmes de chauffage intérieur fonctionnent en fait différemment. Un combustible, tel que le mazout, le charbon, le bois ou un gaz combustible, est brûlé. La combustion est une réaction chimique au cours de laquelle le combustible et l'oxygène sont transformés en d'autres substances, principalement en dioxyde de carbone et en eau (sous forme de vapeur, à l'état gazeux). Mais d'où vient l'entropie, qui est libérée par les flammes pendant la combustion ? Elle n'était pas contenue dans le combustible ni dans l'oxygène avant la combustion, car les deux substances étaient froides. Apparemment, elle est produite pendant la combustion. *De l'entropie est produite dans la flamme*, Fig. 1.11.

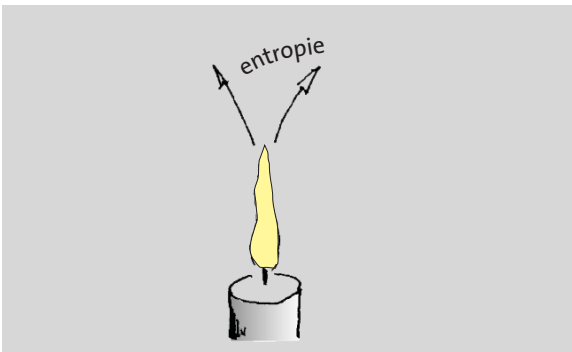


Fig. 1.11 L'entropie est générée dans la flamme.

Un autre type de chauffage est le chauffage électrique. Un fort courant électrique est envoyé à travers un fil fin. Le fil s'échauffe au cours du processus. *De l'entropie est générée dans le fil*, Fig. 1.12. De nombreux appareils électriques fonctionnent selon ce principe : la plaque chauffante, le fer à repasser, le thermoplongeur, le ballon d'eau chaude sanitaire, le système de chauffage du sèche-cheveux, l'ampoule électrique à incandescence.

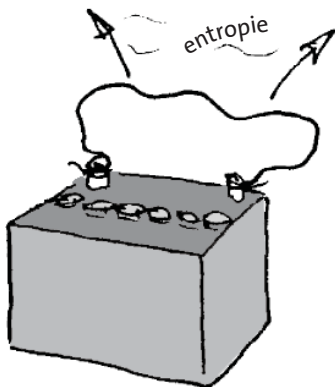


Fig. 1.12 Un courant électrique circule dans le fil. L'entropie est créée dans le processus.

Vous connaissez également une troisième méthode pour créer de l'entropie : le frottement mécanique. Lorsque vous glissez sur un poteau d'escalade, vous sentez l'entropie apparaître d'une manière inconfortable. Vous pouvez également la ressentir lorsque vous percez avec un foret émoussé ou en sciant avec une scie mal affûtée. *De l'entropie est générée sur la surface de contact des corps qui se frottent l'un contre l'autre.*

Au cours de tous ces processus, l'entropie est réellement créée de toutes pièces et non pas apportée d'un autre endroit.

L'entropie peut être produite

- dans une réaction chimique (par exemple, une combustion) ;
- dans un fil dans lequel circule un courant électrique ;
- par frottement mécanique.

Tous ces processus peuvent être considérés comme une sorte de frottement. Chaque fois que quelque chose circule à travers une connexion ou un fil, dans lequel une résistance s'oppose au courant, du frottement a lieu. Dans le cas d'un frottement mécanique, la quantité de mouvement circule d'un corps à l'autre par le biais d'une connexion qui ne le transmet que difficilement. Dans les chauffages électriques, l'électricité circule à travers un fil dans lequel une résistance s'oppose au courant électrique. Et également lors d'une réaction chimique, une sorte de résistance de frottement, appelée résistance de réaction, doit être surmontée.

Nous avons discuté de la question de savoir où nous pouvons obtenir l'entropie pour chauffer une pièce ou un corps. Nous aimerions maintenant explorer le problème inverse : un corps doit être refroidi. Nous connaissons déjà une méthode. L'entropie peut être pompée hors d'un corps au moyen d'une pompe à chaleur.

Une deuxième méthode fonctionne dans les cas où le corps est plus chaud que son environnement (lorsque sa température est plus élevée). Que faisons-nous lorsque le thé est trop chaud ? On attend simplement. L'entropie s'écoule vers l'environnement par elle-même.

Dans les deux cas, c'est-à-dire avec et sans pompe à chaleur, l'entropie qui disparaît du corps à refroidir émerge à nouveau à un endroit différent. Ne serait-il pas possible d'éliminer l'entropie de manière définitive ? Ne pourrait-on pas la faire disparaître de manière à ce qu'elle ne réapparaisse pas à un autre endroit ? Ne pourrait-on pas la détruire ? N'avons-nous pas vu précédemment qu'elle pouvait être générée ?

## Production d'entropie

De nombreux inventeurs et scientifiques ont tenté de le faire — sans succès. Aujourd'hui, nous sommes fermement convaincus que l'entropie ne peut pas être détruite.

▮ L'entropie peut être créée mais pas détruite.

A cette occasion, nous devrions penser à d'autres grandeurs physiques : l'énergie, la quantité de mouvement et la charge électrique. Ces trois grandeurs physiques ne peuvent ni être créées ni être détruites et nous avons toujours considéré ce fait comme acquis. Chaque fois que la quantité d'énergie augmente à un endroit, elle doit diminuer à un autre endroit, et chaque fois qu'elle diminue quelque part, elle doit augmenter quelque part ailleurs. Il en va de même pour la quantité de mouvement et la charge électrique.

- L'énergie ne peut être ni créée ni détruite.
- La quantité de mouvement ne peut être ni créée ni détruite.
- La charge électrique ne peut être ni créée ni détruite.

La possibilité de créer de l'entropie nous amène à des questions intéressantes et a des conséquences particulières.

Voici un premier problème. L'entropie peut être produite et est effectivement produite dans d'innombrables processus qui ont lieu sur Terre. Les processus de combustion sont des sources particulièrement efficaces d'entropie. N'oubliez pas que les processus de combustion ne se déroulent pas seulement dans les fours, chaudières et moteurs de voiture, mais aussi dans une plus large mesure dans la nature : dans toutes les créatures vivantes, des microbes aux mammifères, des processus continus d'oxydation, c'est-à-dire de combustion, se déroulent, durant lesquels de l'entropie est créée. Est-ce que la quantité d'entropie sur Terre ne devrait-elle pas continuer à augmenter, c'est-à-dire que le monde ne devrait-il pas devenir de plus en plus chaud dans ces circonstances ? En fait, la température de la Terre est restée constante pendant des millions d'années, variations mineures mises à

part. Mais l'observation de la Terre seule ne suffit pas. D'abord, la Terre reçoit constamment de la nouvelle entropie avec la lumière du soleil. (Dans ce cas également, l'entropie circule de la température la plus élevée vers la plus basse. La surface du soleil a une température d'environ 6000 K, la température de la surface de la Terre s'élève à environ 300 K.) Deuxièmement, la Terre rayonne constamment de l'entropie vers l'espace. (Encore une fois, l'entropie s'écoule de la haute à la basse température : l'espace a une température d'environ 3 K). L'entropie qui est rayonnée par la Terre est également transportée par la lumière, bien qu'il s'agisse d'une lumière infrarouge invisible. Cette lumière infrarouge évacue juste assez d'entropie pour maintenir la température à un niveau presque constant. Bien sûr, il y a toujours la question de ce qui va arriver à l'univers si son entropie augmente constamment. Cette question n'a pas été répondue jusqu'à présent. Cependant, elle ne soulève qu'un petit problème comparé aux autres questions sans réponse sur la structure et le développement de l'univers.

Le fait que l'entropie puisse être créée mais pas détruite a une autre conséquence particulière. Quelqu'un projette une vidéo (sans son) mais sans vous dire si la vidéo tourne en avant ou en arrière. Pouvez-vous dire dans quelle direction la vidéo tourne ? La « vidéo » de la Fig. 1.13 montre, si elle est projetée dans le bon sens, une bougie allumée. Si elle est jouée dans le mauvais sens, elle montre quelque chose qui n'existe pas dans la réalité : une bougie qui pousse toute seule. Ainsi, la vidéo montre un *processus irréversible*. Pourquoi ce processus est-il irréversible ? Parce qu'il génère de l'entropie. Une inversion signifierait la destruction de l'entropie — ce qui n'existe pas.

Un autre processus irréversible est illustré par les images de la Fig. 1.14 : une personne glisse le long d'un poteau d'escalade. Ce processus est également irréversible car il génère de l'entropie.

Cependant, il existe des processus qui peuvent se dérouler en avant et en arrière : tous les processus qui ne génèrent pas d'entropie. La Fig. 1.15 montre une balle qui passe devant une fenêtre. La balle a-t-elle



Fig. 1.13 Brûler une bougie est un processus irréversible.



Fig. 1.14 Les images sont-elles disposées dans un ordre correct ?

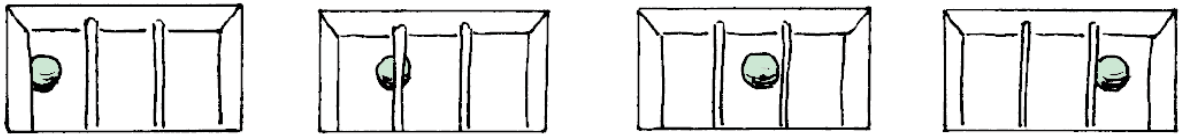


Fig. 1.15 Le processus de passage d'une balle est réversible.

volé de la gauche vers la droite comme le montre la vidéo ? Ou bien la vidéo tourne-t-elle dans le mauvais sens et la balle a en fait volé de la droite vers la gauche ?.

Les processus dans lesquels l'entropie est créée sont irréversibles.

**Exercices**

1. Une lampe est connectée à une batterie. La lampe s'allume et la pile se vide lentement. Expliquez le processus inverse correspondant et supposez qu'il n'est pas interdit de détruire l'entropie.
2. Expliquez en détail quels processus auront lieu si le processus « conduire une voiture » se déroule à l'envers et s'il n'est pas interdit de détruire de l'entropie.
3. Un cycliste freine. Que se passerait-il en détail si le processus se déroulait à l'envers ? Supposons que l'entropie puisse être détruite.

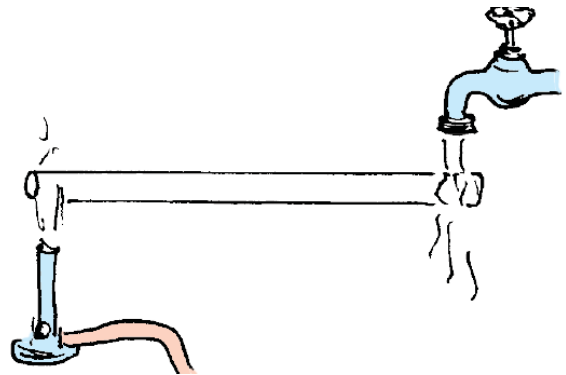


Fig. 1.16 Un courant d'entropie circule de l'extrémité chaude à l'extrémité froide de la barre.

$$I_S = \frac{\Delta S}{\Delta t} \tag{1.1}$$

L'unité de mesure du courant d'entropie est le "Carnot par seconde", abrégé en Ct/s.

## 1.6 Le courant d'entropie

La barre métallique de la Fig. 1.16 est chauffée à son extrémité gauche et refroidie à son extrémité droite. En d'autres termes, de l'entropie est fournie à la barre du côté gauche et est retirée du côté droit.

De l'entropie circule dans la barre de gauche à droite, de la température la plus élevée vers la plus basse. On dit qu'il y a un *courant d'entropie*. Le *courant d'entropie*  $I_S$  sur toute section transversale de la barre est défini comme la quantité d'entropie  $\Delta S$ , qui s'y écoule pendant une période de temps  $\Delta t$ , divisée par cette période de temps :

## 1.7 Conductivité de l'entropie

De quoi dépend le courant d'entropie entre deux endroits A et B ? Examinons la Fig. 1.17. Sur le schéma du haut, la différence de température entre le corps A et le corps B est plus grande que sur le schéma du bas. Cependant, les parties hautes et basses sont identiques. Comme la force motrice du courant d'entropie est plus grande dans la configuration du haut que dans la configuration du bas, le courant d'entropie y est plus important.

## Conductivité de l'entropie

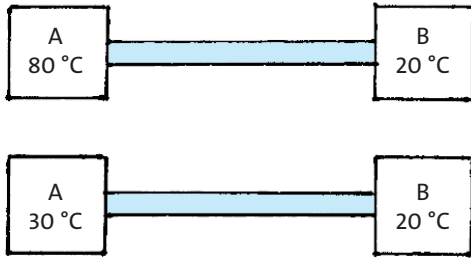


Fig. 1.17 Dans la configuration du haut, la différence de température entre le corps A et le corps B est plus élevée.

Plus la différence de températures entre deux points est élevée (c'est-à-dire plus la force motrice est élevée), plus le courant d'entropie qui circule est important.

Si la différence de température  $\Delta T$  entre les extrémités d'un conducteur de chaleur n'est pas trop élevée, le courant d'entropie est proportionnel à la différence de température, soit :

$$I_S \sim \Delta T \quad (1.2)$$

Cependant, deux courants d'entropie peuvent être différents, même si les différences de température sont identiques. Cela est dû au fait que cela ne dépend pas seulement de la différence de température mais aussi de la nature de la connexion.

La Fig. 1.18 montre deux conducteurs d'entropie a et (b) avec la même différence de température de 20 K entre leurs extrémités.

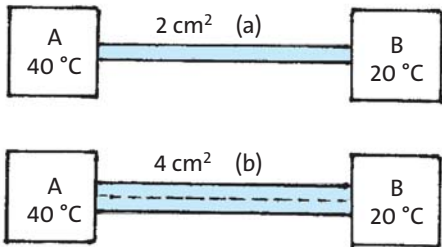


Fig. 1.18 Un courant d'entropie plus important circule dans le conducteur le plus épais.

Cependant, la section transversale du conducteur (b) ( $4 \text{ cm}^2$ ) est deux fois plus grande que celle du conducteur (a) ( $2 \text{ cm}^2$ ), voir Tab. 1.1.

Or, dans chaque demi-section du conducteur (b) (celle du haut et celle du bas) s'écoule autant d'entropie que dans la section du conducteur a, c'est-à-dire deux

	A	$\Delta T$	$I_S$
(a)	$2 \text{ cm}^2$	20 K	0,5 Ct/s
(b)	$4 \text{ cm}^2$	20 K	1 Ct/s

Tab.1.1

fois plus que dans le conducteur a dans les deux moitiés réunies. Par conséquent, pour une différence de température égale, le courant d'entropie est proportionnel à l'aire de la section A du conducteur de chaleur :

$$I_S \sim \Delta T \quad I_S \sim A \quad (1.3)$$

La Fig. 1.19 montre cette fois deux conducteurs, le conducteur b étant deux fois plus long (20 cm) que le conducteur a (10 cm), voir le Tab. 1.2.

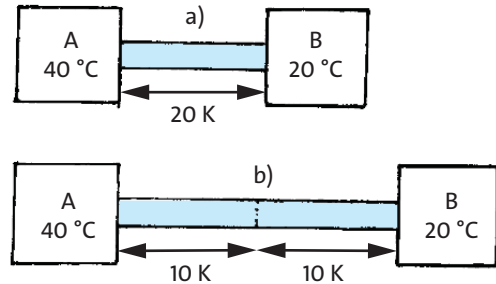


Fig. 1.19 Un courant d'entropie plus important circule dans le conducteur le plus court.

	d	$\Delta T$	$I_S$
(a)	10 cm	20 K	1 Ct/s
(b)	20 cm	20 K	0,5 Ct/s

Tab.1.2

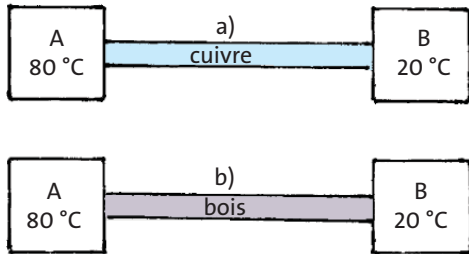
Nous constatons qu'il y a une différence de température de 10 K sur chacune des deux moitiés de (b). Cela signifie que le courant d'entropie qui circule à travers (b) doit être la moitié de celui qui traverse le conducteur (a). Par conséquent, pour des différences de températures égales, le courant d'entropie est inversement proportionnel à la longueur d du conducteur de chaleur :

$$I_S \sim \frac{1}{d} \quad (1.4)$$

Les trois proportionnalités (1.2), (1.3) et (1.4) peuvent être résumées en une relation unique :

$$I_S \sim \frac{A}{d} \Delta T. \quad (1.5)$$

Pour finir, la Fig. 1.20 montre deux conducteurs qui ont la même longueur et la même section transversale. De plus, il y a la même différence de température entre leurs extrémités. Cependant, le courant d'entropie circulant dans (b) est plus faible que celui qui traverse (a), car (b) est en bois et (a) en cuivre.



**Fig. 1.20** Le courant d'entropie qui circule dans la barre de cuivre est plus grand que celui qui circule dans la barre en bois.

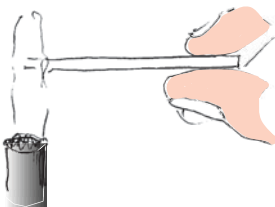
Nous tenons compte de cette propriété en ajoutant un facteur  $\sigma_S$  à la relation (1.5). Ce facteur a une valeur caractéristique pour chaque matériau :

$$I_S = \sigma_S \frac{A}{d} \Delta T.$$

$\sigma_S$  est élevé pour un matériau qui conduit bien l'entropie, et faible pour un matériau qui a de mauvaises propriétés de conduction.  $\sigma_S$  est appelée la *conductivité entropique*. Comme unité de mesure de  $\sigma_S$ , on trouve :

$$\frac{\text{Ct}}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{K}}$$

Nous allons maintenant analyser quelques matériaux pour savoir s'ils ont une conductivité entropique élevée ou faible et en conséquence s'ils sont de bons ou de mauvais conducteurs de chaleur. Nous tenons une petite barre faite d'un matériau donné avec les doigts à une extrémité et nous tenons l'autre extrémité dans une flamme, Fig. 1.21. En fonction de la conductivité entropique, nous sentons plus ou moins vite avec nos doigts que la barre devient plus ou moins chaude.



**Fig. 1.21** En fonction de la conductivité entropique de la petite barre, elle se réchauffe plus ou moins à son extrémité droite.

Nous constatons que la conductivité entropique du bois et du verre est plutôt faible alors que les métaux présentent une conductivité entropique élevée et sont donc de bons conducteurs de chaleur. L'air et les autres gaz ont une très faible conductivité entropique. C'est pourquoi les matériaux qui contiennent beaucoup d'air sont utilisés pour l'isolation thermique des bâtiments : briques avec des cavités, blocs de béton cellulaire, plastiques moussés et matériaux d'isolation en fibre. Mais aussi un pull en laine nous tient également chaud parce que la laine contient de nombreuses cavités (remplies d'air). Le Tab. 1.3 présente une liste des valeurs de  $\sigma_S$  pour certains matériaux.

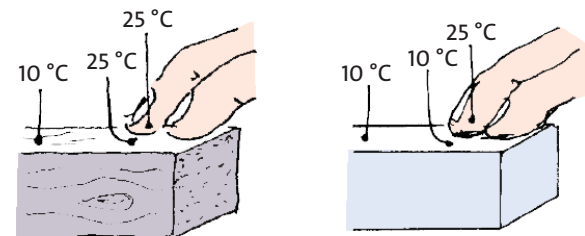
sustance	$\sigma_S$ en Ct/(s·m·K)
Argent	1,54
Cuivre	1,43
Fer	0,29
Bois	0,003
Verre	0,002 7
Bois	0,000 47
Mousse de polystyrène	0,000 13
Eau	0,000 9
Air	0,000 088

**Tab. 1.3** Conductivité de l'entropie

Nous pouvons maintenant expliquer pourquoi un corps métallique est senti comme plus froid qu'un corps en bois.

Tout d'abord, nous aimerions souligner que cette observation ne s'applique pas pour les hautes températures. Nous plaçons un morceau de bois et un morceau de métal dans de l'eau bouillante afin que les deux corps atteignent une température de 100 °C. Nous sortons ensuite les corps de l'eau et les touchons avec nos doigts. Cette fois, le corps en métal est plus chaud que celui en bois. Comment expliquer ce phénomène ?

Si nous touchons un morceau de bois et un morceau de métal, qui ont tous deux une température de 10 °C,



**Fig. 1.22** Avant de les toucher, les deux corps ont la même température. Après, les températures changent.



## Transfert d'entropie par convection

avec nos doigts dont la température est de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , l'entropie commencera à s'écouler de nos doigts vers le corps, Fig. 1.22. Mais ensuite, le bois va rapidement séchauffer au niveau de la zone de contact, il prend la température de nos doigts parce que l'entropie ne peut s'écouler au loin. Dans le métal, par contre, l'entropie s'écoule de la zone de contact vers l'intérieur du morceau de métal et la zone de contact ne se réchauffe que légèrement.

### Exercices

1. Comment une maison doit-elle être construite pour que les pertes de chaleur (perte d'entropie) soient les plus faibles possibles ?
2. Dans un radiateur d'un système de chauffage central, l'entropie doit s'écouler le plus facilement possible de l'eau à l'intérieur du radiateur vers l'extérieur. Quelles mesures peuvent être appliquées pour y parvenir ? Mentionnez d'autres corps pour lesquels un bon transfert de chaleur est avantageux.
3. Comparez la perte d'entropie à travers les fenêtres d'une pièce chauffée avec celle à travers les murs. Supposez les éléments suivants : surface des fenêtres :  $5\text{ m}^2$  ; épaisseur du verre :  $5\text{ mm}$  ; surface des murs qui ne sont pas recouverts de verre :  $120\text{ m}^2$ . Les murs sont isolés avec des plaques de mousse polystyrène d'une épaisseur de  $5\text{ cm}$ . Supposons qu'ils ne soient constitués que de polystyrène. Température intérieure :  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; température extérieure :  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Quelle est la meilleure solution pour réduire les pertes de chaleur ?
4. Des panneaux de polystyrène d'une épaisseur de  $5\text{ cm}$  sont fixés sur un mur de briques d'une épaisseur de  $12\text{ cm}$ . De combien la perte de chaleur va-t-elle être réduite ?

Conseil :

- a) Supposez que la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur soit de  $20\text{ K}$ . Calculez le courant d'entropie surface  $I_S/A$  pour le mur non isolé.
- b) Supposez que, pour le mur isolé, le courant entropique qui traverse la brique ( $I_{S, \text{brique}}$ ) est égal à celui qui traverse le polystyrène ( $I_{S, \text{polystyrène}}$ ). Mettez les termes respectifs en équation. Utilisez le fait que la différence de température sur le mur en briques plus la différence de température sur le polystyrène expansé est au total de  $20\text{ K}$ . Calculez la différence de température sur les briques.
- c) Calculez le courant d'entropie par surface pour les briques. Comparez avec a).

## 1.8 Transfert d'entropie par convection

Une différence de température est une force motrice pour un courant d'entropie. Si nous devons transférer de l'entropie d'un point A à un autre point B, il suffit que A ait une température supérieure à celle de B. Ce

type de transfert d'entropie est appelé conduction de la chaleur. En d'autres termes, c'est le moyen normal de transporter l'entropie de A à B.

Cependant, en observant attentivement notre environnement, nous remarquons que la plupart des transferts d'entropie, et surtout les transferts d'entropie sur de longues distances, ne se produisent pas de cette manière. Il existe encore une autre méthode pour transférer l'entropie : le transfert convectif d'entropie ou encore *convection*.

Un liquide ou un gaz est chauffé et transféré de A à B, par exemple au moyen d'une pompe. Ensuite, l'entropie est tout simplement emportée par la substance qui circule. Aucune différence de température n'est nécessaire comme force motrice. Cependant, il doit y avoir une autre force motrice pour l'écoulement du liquide ou du gaz à la place.

Le système de chauffage central est un exemple de transfert d'entropie par convection, Fig. 1.23. À l'intérieur de la chaudière, qui est généralement située au sous-sol de la maison, l'eau est chauffée, par exemple par la combustion du fioul. L'eau chaude est pompée jusqu'aux radiateurs placés dans les différentes pièces de la maison, par l'intermédiaire du réseau de tuyauteries. Dans les radiateurs, elle cède une partie de son entropie et retourne ensuite à la chaudière.

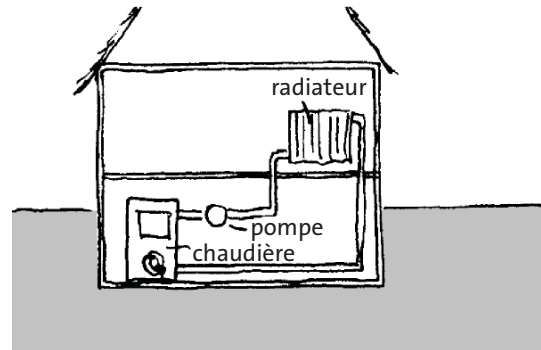


Fig. 1.23 Système de chauffage central. L'entropie circule par convection de la chaudière vers les radiateurs.

Les transferts d'entropie par convection peuvent être réalisés plus aisément que les transferts conventionnels, c'est-à-dire ceux qui sont induits par les différences de température. La raison : il n'existe pas de très bons conducteurs de chaleur. Même le cuivre qui paraît un relativement bon conducteur de chaleur, reste essentiellement un très mauvais conducteur de chaleur. Par exemple, il serait impossible de transporter l'entropie de la chaudière du système de chauffage central vers les différentes pièces de la maison au moyen de barres de cuivre. En revanche, le transport de l'eau

ou de l'air, avec son entropie, sur de longues distances ne pose aucun problème.

Transfert d'entropie par convection : l'entropie est transportée par un liquide ou un gaz en mouvement. Aucune différence de température n'est nécessaire pour un transfert d'entropie par convection.

La nature et la technologie fournissent de nombreux exemples de courants convectifs d'entropie.

Dans une pièce chauffée, l'entropie provenant du radiateur ou du poêle devrait se répandre dans toute la pièce. Comment est-ce possible avec l'air qui est un si mauvais conducteur de chaleur ? L'entropie est transférée par convection dans l'air. L'air circule sans pompe dans ce cas. Au niveau du radiateur ou du poêle, l'air monte car l'air chaud a une masse volumique plus faible que l'air froid, Fig. 1.24.

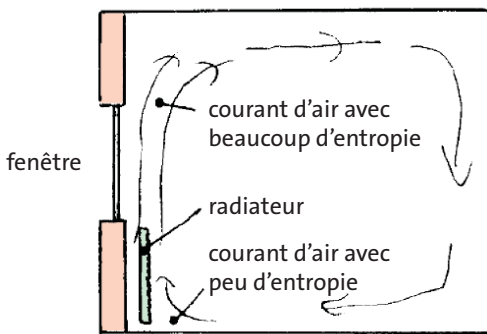


Fig. 1.24 L'entropie se répand dans la pièce par convection.

Chaque moteur de voiture doit être refroidi, c'est-à-dire que l'entropie doit être enlevée du moteur, Fig. 1.25. La plupart des moteurs de voiture sont refroidis à l'eau : l'entropie est transportée par l'eau du

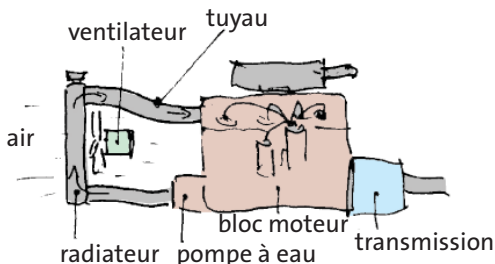


Fig. 1.25 Refroidissement du moteur de la voiture. L'entropie s'écoule par convection du moteur vers le radiateur.

moteur jusqu'au radiateur, comme dans le système de chauffage central. La pompe à eau de refroidissement assure la circulation de l'eau. Dans le radiateur, l'entropie est libérée dans l'air qui passe.

Les larges transferts d'entropie dans la nature, qui déterminent notre climat, sont aussi des transferts convectifs. Dans l'atmosphère, l'entropie est transportée par le vent, c'est-à-dire par l'air en mouvement, sur de très longues distances.

Un autre exemple intéressant de transfert d'entropie par convection est le Gulf Stream. Il transporte l'entropie des Caraïbes vers l'Europe, Fig. 1.26. En conséquence, le climat européen devient plus doux qu'il ne le serait en raison de sa situation géographique uniquement.



Fig. 1.26 Le Gulf Stream. L'entropie est transportée par un courant marin des Caraïbes vers l'Europe.

Nous aimerions à nouveau opposer le transfert d'entropie par conduction au transfert par convection en suivant la trajectoire de l'entropie dans une maison équipée d'un chauffage central. Dans la chaudière, l'entropie créée par les flammes s'écoule par convection vers la paroi extérieure du réservoir d'eau. Elle traverse cette paroi par conduction, c'est-à-dire sous l'effet d'une différence de température. Ensuite, elle s'écoule par convection avec l'eau vers les radiateurs. A travers la paroi du radiateur, elle doit à nouveau circuler par conduction. Depuis la surface extérieure du radiateur, elle va finalement s'écouler par convection avec l'air vers les différents endroits de la pièce. On peut constater que, sur le long chemin entre les flammes de la chaudière et la pièce à chauffer, seules de petites distances, c'est-à-dire quelques millimètres seulement, sont en réalité franchies par la conduction thermique classique.

Les transferts d'entropie sur de longues distances sont principalement convectifs.

## L'entropie en tant que porteur d'énergie

### Exercices

1. Décrivez les chemins par lesquels une maison perd de la chaleur. Quelles pertes sont basées sur la conduction de la chaleur ? Lesquelles sont portées par la convection ?
2. Décrivez le cheminement de l'entropie de l'intérieur d'un moteur de voiture jusqu'à l'air ambiant. Sur quelles parties du trajet l'entropie s'écoule-t-elle en raison d'une différence de température ? Sur quelles parties s'écoule-t-elle par convection ?
3. Comment fonctionne le chauffage de la voiture ? Décrivez le trajet de l'entropie.

## 1.9 L'entropie en tant que porteur d'énergie

Nous allons examiner le bilan énergétique d'un chauffage électrique. Un chauffage électrique n'est rien d'autre qu'un fil dans lequel circule de l'électricité, ce qui l'échauffe. Comme vous le savez, ce mode de chauffage a de nombreuses applications : plaques chauffantes, fers à repasser, ampoules électriques à incandescence ... Nous savons qu'un chauffage produit de l'entropie. Lors de son fonctionnement, le chauffage dégage de l'entropie. Nous savons également qu'un chauffage « consomme » de l'énergie, ce qui signifie que l'énergie entre dans le système par le biais du câble électrique. Le porteur de l'énergie entrante est donc une charge électrique.

L'énergie qui entre continuellement dans l'appareil avec une charge électrique doit ressortir. Nous posons la question que nous nous sommes posé si souvent auparavant : quel est le porteur de cette énergie ?

La réponse est évidente. En même temps que l'énergie, l'entropie sort de l'appareil de chauffage. Cette entropie est le porteur que nous recherchons. Nous pouvons dire de manière générale : partout et à chaque fois qu'un courant d'entropie circule, un courant d'énergie circule.

L'entropie est un porteur d'énergie.

Les chauffages électriques appartiennent à la catégorie des appareils que nous avons appelés précédemment dispositifs de transfert d'énergie ou échangeurs d'énergie. L'énergie entre dans l'appareil avec le porteur charge électrique. L'entropie est produite dans l'appareil, et l'énergie le quitte avec cette entropie. L'énergie est transférée de la charge électrique à l'entropie. La Fig. 1.27 montre le diagramme de courant d'énergie de notre appareil de chauffage.

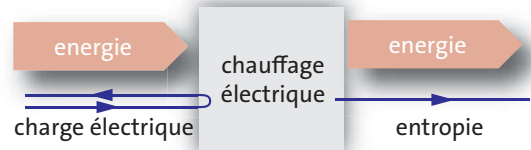


Fig. 1.27 Diagramme de courant d'énergie d'un chauffage électrique

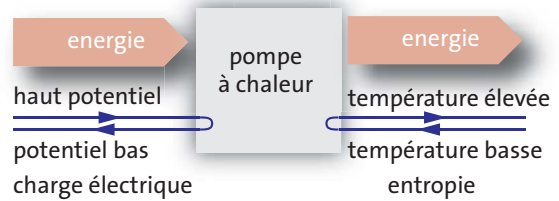


Fig. 1.28 Diagramme de courant d'énergie d'une pompe à chaleur

Remarquez que l'énergie et la charge électrique ont toutes deux une entrée et une sortie, alors que l'entropie n'a qu'une sortie. En d'autres termes : dans un chauffage électrique, l'énergie est transférée à l'entropie nouvellement produite.

Rappelons-nous que nous avons déjà rencontré un échangeur d'énergie où l'énergie est transférée d'une charge électrique à de l'entropie, et où l'entropie n'est pas créée : la pompe à chaleur. Son diagramme de courant d'énergie est illustré par la Fig. 1.28.

L'entropie entre dans la pompe à chaleur à basse température. Dans la pompe, elle prend l'énergie délivrée par la charge électrique et sort de la pompe à chaleur à une température plus élevée avec l'énergie supplémentaire.

Nous en concluons que l'entropie transporte d'autant plus d'énergie que sa température est élevée.

Plus la température est élevée, le plus d'énergie est transférée avec l'entropie.

### Exercices

1. Esquissez le diagramme de courant d'énergie d'un chauffage à l'huile.
2. Esquissez le diagramme de courant d'énergie pour le processus de frottement de la Fig. 1.29. Conseil : l'« échangeur d'énergie » est le fond de la caisse qui frotte sur le sol.
3. Une tour de blocs de construction s'effondre. Pendant quelle partie de ce processus de l'entropie est-elle produite ? D'où vient l'énergie nécessaire à ce processus ?
4. Esquissez le diagramme de courant d'énergie pour l'inverse d'une pompe à chaleur. A quoi sert l'appareil qui en découle ?

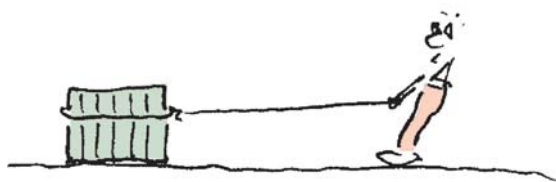


Fig. 1.29 Pour l'exercice 2

## 1.10 Relation entre courant d'énergie et courant d'entropie

Chaque courant d'entropie est accompagné d'un courant d'énergie. Comment sont liées les intensités de ces deux courants ?

Avant d'analyser cette question avec une rigueur scientifique, nous aimerions essayer de deviner le résultat. La méthode que nous utilisons dans ce processus est le raisonnement par analogie : nous connaissons un problème qui a une structure similaire, et nous connaissons sa solution. Nous voulons essayer de déduire la solution de notre problème actuel à partir de la solution du problème analogue.

Précédemment, nous avons appris que la charge électrique était un porteur d'énergie, et nous avons trouvé une relation entre le courant d'énergie et le courant électrique :

$$P = \Delta\varphi \cdot I.$$

Le courant d'énergie est proportionnel au courant du porteur qui transporte cette énergie. Le facteur de proportionnalité est la différence de potentiel électrique  $\Delta\varphi$ , c'est-à-dire la grandeur physique qui est la force motrice du courant électrique.

De la même manière, si le porteur d'énergie n'est pas la charge électrique mais l'entropie, on peut s'attendre à ce que  $P$  soit proportionnel à  $I_S$  et que le facteur de proportionnalité soit la grandeur physique qui est la « force motrice » du courant d'entropie, c'est-à-dire la différence de température. Par conséquent, nous pouvons nous attendre à ce que :

$$P = \Delta T \cdot I_S. \quad (1.6)$$

Il s'agit bien de la formule correcte. Si la façon dont nous l'avons obtenue vous semble suspecte, lisez le raisonnement plus précis dans la suite.

## Relation entre courant d'énergie et courant d'entropie

Nous considérons une pompe à chaleur particulière. Elle est conçue de manière à transférer 5 Carnot par seconde sous une différence de température de  $\Delta T = 20 \text{ K}$ . Ce faisant, la pompe à chaleur a une certaine consommation d'énergie  $P_0$ . Nous connectons maintenant deux pompes à chaleur de ce type « en parallèle » et considérons la paire de pompes comme une seule pompe, plus grande, Fig. 1.30.

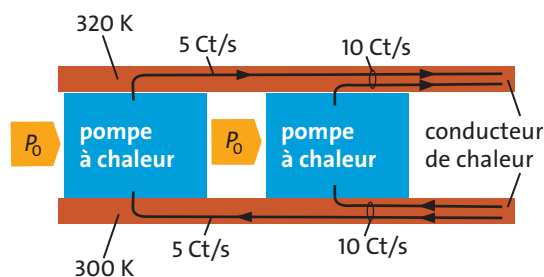


Fig. 1.30 Deux pompes à chaleur branchées en parallèle pompent deux fois plus d'entropie et consomment deux fois plus d'énergie qu'une seule pompe.

Cette nouvelle pompe transfère 10 Ct/s sur la même différence de température et consomme 2 fois  $P_0$ . Nous pouvons donc conclure que le courant d'énergie est proportionnel au courant d'entropie, à différence de température constante :

$$P \sim I_S \text{ pour } \Delta T = \text{const} \quad (1.7)$$

Nous connectons ensuite les pompes à chaleur « en série » et nous considérons à nouveau la paire de pompes comme une seule pompe, Fig. 1.31.

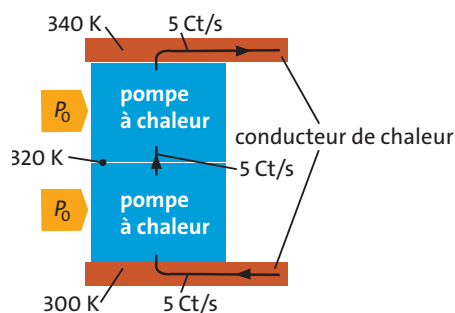


Fig. 1.31 Deux pompes à chaleur branchées en série pompent l'entropie sur une différence de température qui est deux fois plus élevée qu'une seule pompe et consomment deux fois plus d'énergie.

La nouvelle pompe transfère 5 Ct/s, mais pour une différence de température plus élevée, c'est-à-dire  $\Delta T =$

## Relation entre courant d'énergie et courant d'entropie

40 K. La consommation d'énergie est donc à nouveau de 2 fois  $P_0$ , soit celle de deux pompes simples. Par conséquent, le courant d'énergie est proportionnel à la différence de température, le courant d'entropie étant cette fois constant :

$$P \sim \Delta T \text{ pour } I_S = \text{const} \quad (1.8)$$

Les deux proportionnalités (1.7) et (1.8) peuvent être résumées en une seule relation :

$$P \sim \Delta T \cdot I_S.$$

C'est presque l'équation (1.6). Le fait que le facteur de proportionnalité soit de « un » est dû au choix approprié des unités de mesure de la température et de l'entropie. En fait, nous pouvons écrire :

$$P = \Delta T \cdot I_S \quad (1.9)$$

En mots :

La pompe à chaleur consomme d'autant plus d'énergie

- que la quantité d'entropie qu'elle doit transporter est importante,
- que la différence de température qu'elle doit surmonter est élevée.

A partir de l'équation (1.9), nous pouvons calculer la consommation d'énergie d'une pompe à chaleur. Mais cette équation contient d'autres informations. Nous allons d'abord l'écrire sous cette autre forme :

$$P = (T_A - T_B) I_S$$

Nous avons défini

$$\Delta T = T_A - T_B,$$

où  $T_A$  est la température chaude à la sortie de l'entropie et  $T_B$  la température basse à l'entrée de l'entropie.

$$P_B = T_B \cdot I_S$$

est l'énergie que l'entropie apporte dans la pompe à chaleur à la basse température, et

$$P_A = T_A \cdot I_S$$

est l'énergie que l'entropie évacue de la pompe à chaleur à la température élevée.

Nous voyons que deux courants d'entropie de même intensité peuvent transporter des quantités d'énergie différentes. Celui qui entre dans la pompe à chaleur porte peu d'énergie, alors que celui qui en sort en porte beaucoup.

En général 1.4, la règle suivante s'applique :

$$P = T \cdot I_S \quad (1.10)$$

En mots :

Un courant d'entropie  $I_S$  porte un courant d'énergie  $T \cdot I_S$ .

L'équation montre également que la température peut être interprétée comme suit :

La température indique à quel point un courant d'entropie est chargé en énergie.

### Exemple

Une pompe à chaleur qui sert à chauffer une maison apporte par seconde 30 Ct de l'extérieur vers la maison. La température extérieure est de 10°C, la température dans la maison de 22°C. Quelle est la consommation d'énergie de la pompe ?

Ici, il n'est pas nécessaire de convertir la température en degrés Celsius en valeurs absolues, car les différences sont égales sur les deux échelles. Ainsi,  $T_A - T_B = 12 \text{ K}$ . Nous obtenons donc :

$$P = (T_A - T_B) I_S = 12 \text{ K} \cdot 30 \text{ Ct/s} = 360 \text{ W}.$$

Nous supposons maintenant que la même maison est chauffée par un chauffage électrique classique, dans ce cas, l'entropie n'est pas pompée de l'extérieur mais produite à l'intérieur de la maison. Bien entendu, la température de la maison doit à nouveau être de 22°C, et bien sûr nous avons besoin de 30 Ct/s dans la maison, car la maison perd cette quantité à travers les murs. Nous calculons le courant d'énergie qui sort du chauffage électrique avec l'équation (1.10), où

$$T = (273 + 22) \text{ K} = 295 \text{ K} \text{ et } I_S = 30 \text{ Ct/s:}$$

$$P = T \cdot I_S = 295 \text{ K} \cdot 30 \text{ Ct/s} = 8850 \text{ W}.$$

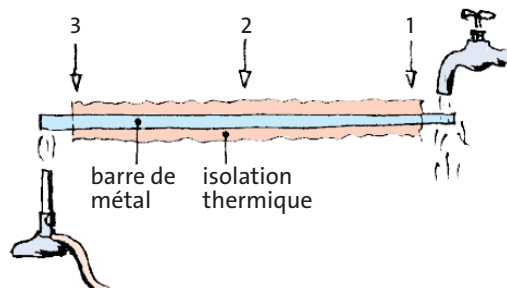
D'après ces calculs, la consommation d'énergie du chauffage électrique est beaucoup plus élevée que celle de la pompe à chaleur. En réalité, la différence n'est pas aussi importante car une certaine quantité d'entropie est également créée dans toute pompe à chaleur.

**Exercices**

1. Une maison qui est chauffée à une température de 20 °C à l'aide d'un chauffage au fuel a une perte de chaleur de 35 Ct/s. Quelle est la consommation d'énergie du l'appareil de chauffage ?
2. Le radiateur d'une voiture, dont la température est de 90 °C, libère 60 Carnot par seconde dans l'air. Quel est le courant d'énergie qui part du radiateur vers l'air ?
3. La température de la plaque d'un fer à repasser de 1000 W est de 300 °C. Combien d'entropie par seconde se dégage du fer à repasser ?
4. Une piscine est chauffée avec une pompe à chaleur. La pompe à chaleur prend l'entropie d'un cours d'eau qui passe à proximité. La température de l'eau du ruisseau est de 15 °C, la température de l'eau de la piscine de 25 °C. L'eau de la piscine perd constamment de l'entropie au profit de l'environnement, précisément 500 Ct par seconde. Pour maintenir sa température, la pompe à chaleur doit constamment fournir de la nouvelle entropie. Quelle est la consommation d'énergie de la pompe à chaleur ?
5. a) Une maison est chauffée par une pompe à chaleur. La température extérieure est de 0 °C, la température dans la maison est de 25 °C. Le débit de la pompe à chaleur est de 30 Ct/s. Quelle est sa consommation d'énergie ?  
b) La même maison est chauffée avec un chauffage électrique classique, c'est-à-dire que les 30 Ct/s ne sont pas pompés de l'extérieur, mais produits dans la maison. Quelle est sa consommation d'énergie maintenant ?

## 1.11 Production d'entropie par les courants d'entropie

Un courant d'entropie circule dans une barre constituée d'un matériau bon conducteur de chaleur, Fig. 1.32. Le courant est entretenu au moyen d'une différence de température. La barre est isolée thermiquement sur ses côtés afin qu'aucune entropie ne s'échappe par là. Au début de l'expérience, la température peut



**Fig. 1.32** Il y a plus d'entropie qui sort à l'extrémité droite de la barre qu'il n'en rentre à l'extrémité gauche.

encore changer aux différents points de la barre. Ces changements s'arrêteront cependant au bout d'un certain temps : un *état stationnaire* sera atteint.

L'équation reliant l'entropie et le courant d'énergie nous conduit ici à une affirmation surprenante.

Observons trois points différents de la barre : l'extrémité droite, froide, le centre et l'extrémité gauche, chaude. Nous marquons les valeurs des quantités physiques se rapportant à ces trois points par « 1 », « 2 » et « 3 ». Un courant d'énergie  $P_3$  circule dans la barre à gauche. Lorsque le régime permanent est atteint, il n'y a pas d'accumulation d'énergie et le courant d'énergie doit avoir la même valeur partout dans la barre :

$$P_3 = P_2 = P_1 \quad (1.11)$$

Maintenant, nous savons que le courant d'énergie  $P$  est lié au courant d'entropie  $I_S$  par

$$P_3 = P_2 = P_1 \quad P = T \cdot I_S \quad (1.12)$$

Nous remplaçons les courants d'énergie dans l'équation (1.11) par l'équation (1.12) et obtenons :

$$T_3 \cdot I_{S3} = T_2 \cdot I_{S2} = T_1 \cdot I_{S1} \quad (1.13)$$

Or nous savons que la température  $T_3$  est supérieure à  $T_2$  et que  $T_2$  est supérieure à  $T_1$  :

$$T_3 > T_2 > T_1.$$

Pour que l'équation (1.13) soit valide, nous devons avoir :

$$I_{S3} < I_{S2} < I_{S1}$$

Le courant d'entropie augmente vers la droite. Il y a plus d'entropie qui sort de la barre à droite, au niveau de l'eau de refroidissement, qu'à gauche où elle est entrée au niveau de la flamme. Par conséquent, de l'entropie a dû être produite dans la barre. Comment cela est-il possible ?

Au fond, ce résultat n'est pas aussi surprenant qu'il peut paraître au premier abord. Nous avons découvert précédemment que de l'entropie est produite chaque fois qu'il y a un processus de frottement, chaque fois qu'un courant circule contre une résistance. C'est exactement ce qui se passe ici aussi. Toutefois, la substance qui circule n'est ni un liquide ni un gaz, ni de la quantité de mouvement ni de l'électricité, mais l'entropie elle-même. Par conséquent, de l'entropie

## Moteurs thermiques

pie est également créée par l'écoulement d'entropie à travers une résistance.

Dans notre esprit, nous pouvons diviser l'entropie à la sortie de la barre, c'est-à-dire à l'extrémité droite, en deux parties : celle qui est entrée par la gauche, et celle qui a été créée sur le chemin de la gauche vers la droite. On peut donc écrire

$$I_{S1} = I_{S3} + I_{S \text{ produite}}$$

$I_{S \text{ produite}}$  représente la partie du courant d'entropie qui est produite dans la barre.

Si de l'entropie traverse une résistance thermique, une entropie supplémentaire est produite.

### Exemple

Le fil chauffant d'un thermoplongeur de 700 W, Fig. 1.33, est à 1000 K (727°C).

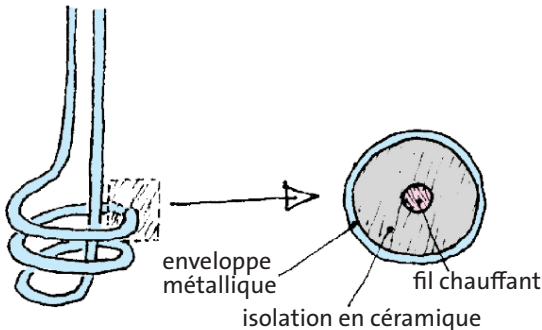


Fig. 1.33 Un thermoplongeur. Une coupe transversale à droite (simplifiée et agrandie).

Le courant d'entropie qui sort du fil est de

$$I_S = \frac{P}{T} = \frac{700 \text{ W}}{1000 \text{ K}} = 0,7 \frac{\text{Ct}}{\text{s}}$$

À sa surface, le thermoplongeur a la même température que l'eau. Nous supposons que la température de l'eau est de 350 K (77 °C). Par conséquent, le courant d'entropie au niveau de la paroi extérieure du thermoplongeur est :

$$I_S = \frac{P}{T} = \frac{700 \text{ W}}{350 \text{ K}} = 2 \frac{\text{Ct}}{\text{s}}$$

Sur la courte distance entre le fil chauffant et la surface du thermoplongeur.

$$(2 - 0,7) \text{ Ct/s} = 1,3 \text{ Ct/s}$$

sont créés. 0,7 Ct/s sont créés dans le fil par le courant électrique. La quantité d'entropie produite par l'entro-

pie s'écoulant vers l'extérieur est supérieure à celle créée par le courant électrique.

### Exercices

1. Une maison est chauffée avec 20 kW. La température intérieure est de 20°C, la température extérieure de -5°C.
  - a) Quelle est la valeur du courant d'entropie sortant sur la paroi intérieure de la maison ?
  - b) Quelle est sa valeur sur la paroi extérieure ?
  - c) Quelle quantité de nouvelle entropie est produite par seconde pendant que l'entropie s'écoule vers l'extérieur ?
2. Le fil chauffant d'une plaque chauffante de 1000 W a une température de 1000 K.
  - a) Quelle quantité d'entropie est créée par seconde dans le fil chauffant ?
  - b) Sur une plaque chauffante, il y a une casserole avec de l'eau chaude ; la température de l'eau est de 373 K. Quelle quantité d'entropie s'écoule dans l'eau par seconde ?
  - c) Quelle quantité d'entropie est créée sur le trajet entre le fil chauffant et l'eau ?

## 1.12 Moteurs thermiques

Un moteur thermique peut être le mieux expliqué au moyen d'un diagramme de courant d'énergie, Fig. 1.34 : un échangeur d'énergie qui reçoit de l'énergie avec le porteur entropie et qui la libère avec le porteur moment cinétique. Le fait que le moment cinétique soit le porteur de l'énergie à la sortie de la machine signifie que l'énergie sort par l'intermédiaire d'un arbre rotatif ; le but de la machine est d'entraîner quelque chose.

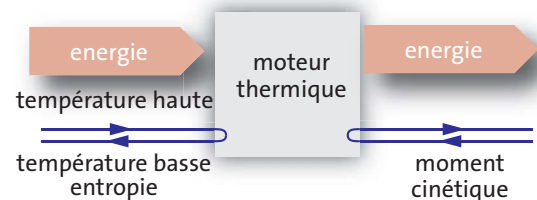


Fig. 1.34 Diagramme de courant d'énergie d'un moteur thermique

La catégorie des moteurs thermiques comprend :

- la turbine à vapeur,
- le moteur à vapeur à piston,
- tous les moteurs à combustion (moteurs à essence ou diesel),
- les moteurs à réaction,
- d'autres moteurs moins courants.

Nous verrons plus tard le fonctionnement de chacun de ces moteurs. Pour l'instant, nous nous contentons d'examiner les caractéristiques communes à tous les moteurs thermiques. Commençons par un petit détour.

La Fig. 1.35 montre le diagramme de flux d'énergie d'une turbine hydraulique, c'est-à-dire d'un dispositif qui n'est pas un moteur thermique.

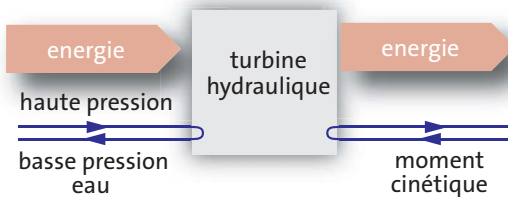


Fig. 1.35 Diagramme de courant d'énergie d'une turbine hydraulique

L'eau à haute pression entre dans la turbine et en ressort avec une pression basse. L'eau à haute pression transporte beaucoup d'énergie, celle à basse pression en transporte peu. Lorsque l'eau dans la turbine « descend » de la haute à la basse pression, elle libère de l'énergie. Cette énergie quitte la turbine via l'arbre avec le porteur moment cinétique.

Si l'on compare la Fig. 1.35 à la Fig. 1.34, on constate que le moteur thermique a un point commun essentiel avec la turbine à eau. L'entropie entre dans le moteur thermique à une température élevée, c'est-à-dire de l'entropie qui transporte beaucoup d'énergie. La même entropie ressort de la machine à basse température, c'est-à-dire avec peu d'énergie. Pendant que l'entropie dans la machine « descend » de la température élevée à la température basse, elle décharge de l'énergie, et cette énergie sort également par un arbre rotatif, c'est-à-dire avec le porteur d'énergie moment cinétique.

Dans un moteur thermique, l'énergie change de porteur. Elle entre dans le moteur avec le porteur entropie et en sort avec le porteur moment cinétique.

Calculons l'énergie qu'un moteur thermique libère par seconde. La machine reçoit le courant d'énergie  $T_A \cdot I_S$  à l'entrée d'entropie à la haute température  $T_A$  et libère un courant d'énergie  $T_B \cdot I_S$  à la sortie d'entropie à la basse température  $T_B$ . La différence est l'énergie qui est transférée au moment cinétique. Avec le moment cinétique, un courant d'énergie:

$$P = T_A \cdot I_S - T_B \cdot I_S = (T_A - T_B) I_S$$

sort du moteur.

Avec l'abréviation  $\Delta T = T_A - T_B$ , nous obtenons

$$P = \Delta T \cdot I_S$$

C'est notre vieille équation (1.9).

Un moteur thermique libère d'autant plus d'énergie avec le moment cinétique

- que le courant d'entropie qui traverse la machine est grand ;
- que la différence de température, à travers laquelle le courant d'entropie s'écoule à l'intérieur de la machine, est grande.

Dans la plupart des centrales électriques, le générateur est entraîné par un moteur thermique. Le diagramme de courant d'énergie des deux machines interconnectées est présenté sur la Fig. 1.36.

Les deux échangeurs d'énergie peuvent également être représentés symboliquement par une seule boîte, Fig. 1.37.

Comparez ce schéma avec celui d'une pompe à chaleur électrique, qui est à nouveau reproduit à la Fig. 1.38. (Il est le même que celui de la Fig. 1.28).

Chaque entrée dans un diagramme devient la sortie dans l'autre, et vice versa. L'entropie entre dans la centrale électrique à une température élevée et sort de la pompe à chaleur à une température élevée.

Par conséquent, la centrale électrique fait exactement le contraire de ce que fait la pompe à chaleur. Alors que la pompe à chaleur électrique transfère

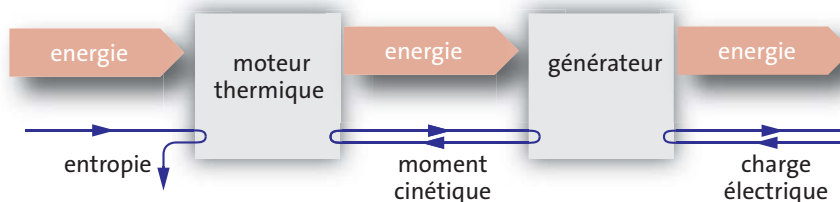


Fig. 1.36 Diagramme de courant d'énergie d'une centrale thermique



## Sources d'entropie pour les moteurs thermiques

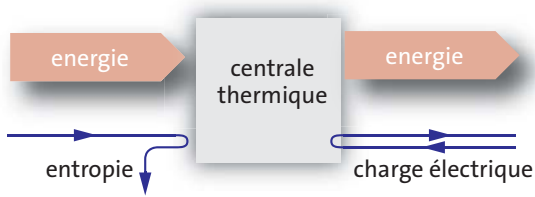


Fig. 1.37 Diagramme de courant d'énergie d'une centrale thermique. La turbine et le générateur sont indiqués par un seul symbole.

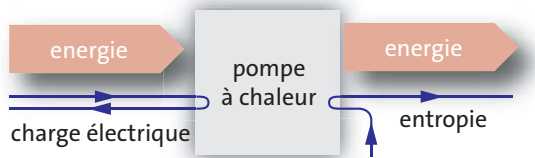


Fig. 1.38 Diagramme de courant d'énergie d'une pompe à chaleur

l'énergie de l'électricité à l'entropie, l'énergie est transférée de l'entropie à l'électricité dans la centrale électrique de la Fig. 1.37.

Une centrale thermique est une installation compliquée et très grande. Il existe des appareils qui font exactement la même chose qu'une telle centrale, mais qui sont à la fois très petits, pratiques et robustes : les *thermocouples*.

Un thermocouple peut même fonctionner à l'inverse : comme une pompe à chaleur. Il s'agit donc à la fois d'une pompe à chaleur simple, abordable et très compacte.

Malheureusement, les thermocouples présentent des pertes d'énergie élevées et ne conviennent donc qu'aux applications dans lesquelles les pertes ne jouent pas un rôle important.

## 1.13 Sources d'entropie pour les moteurs thermiques

Il y a toujours deux problèmes à résoudre lorsqu'on veut faire fonctionner un moteur thermique :

- Une source d'entropie à haute température est nécessaire.
- Il doit être possible de se débarrasser de l'entropie à une température plus basse. Il doit y avoir ce qu'on pourrait appeler une « décharge » pour l'entropie.

Ces problèmes peuvent être résolus de différentes manières.

### Sources naturelles d'entropie

C'est la solution la moins dommageable pour notre environnement : on exploite les sources naturelles d'entropie à haute température.

Il existe des endroits sur Terre où de la vapeur chaude est contenue dans des couches de roche à des profondeurs pas trop importantes. Cette vapeur peut s'écouler jusqu'à la surface de la Terre par des trous forés et peut être utilisée pour alimenter des centrales électriques. Malheureusement, les sources de cette *énergie géothermique* ne sont pas très nombreuses.

Les énormes quantités d'entropie à très haute température reçues par la Terre avec la lumière du soleil offrent une autre possibilité. Cette entropie est exploitée dans les *centrales solaires*. Bien que cette source d'entropie soit inépuisable, elle nous pose quelques problèmes qui ne sont pas faciles à résoudre. L'un d'eux est que la lumière du soleil est faiblement distribuée. Cela signifie que l'entropie, et l'énergie qui l'accompagne, sont fortement diluées. Il faut donc la « collecter » sur de grandes surfaces exposées au soleil. Cette collecte peut être réalisée en érigeant des miroirs de manière à concentrer la lumière sur une chaudière. Un autre problème lié à l'énergie solaire est que le Soleil ne brille pas toujours. Il ne brille pas du tout la nuit, et en hiver, lorsque l'énergie est la plus nécessaire, il ne brille que faiblement.

### Sources artificielles d'entropie

La plus grande partie de l'entropie utilisée aujourd'hui pour faire fonctionner les moteurs thermiques est acquise d'une manière moins élégante : elle est produite par la combustion de carburants ou par la fission nucléaire.

Les moteurs thermiques sont largement utilisés et posent non seulement le problème de l'acquisition de l'entropie, mais aussi celui de la « poubelle thermique ». Nous allons voir comment ces problèmes sont résolus pour les moteurs thermiques les plus importants.

### Les centrales thermiques

La plupart des centrales thermiques fonctionnent avec des turbines à vapeur. Dans les centrales au charbon, l'entropie est produite dans une chaudière à vapeur par la combustion du charbon. Dans les centrales nucléaires, l'entropie est produite par la fission des noyaux atomiques de l'uranium et du plutonium.

Lorsque l'entropie quitte la centrale, sa température n'est que légèrement supérieure à celle du milieu envi-

ronnant. L'entropie est principalement libérée dans l'eau d'une grande rivière. Si aucune rivière n'est disponible, ou si l'eau d'une rivière ne suffit pas, l'entropie est cédée à l'air dans des tours de refroidissement.

### Les moteurs à combustion

L'entropie est créée par la combustion d'essence ou de gazole dans un moteur. La majeure partie de cette entropie quitte le moteur avec les gaz d'échappement. Le schéma de la Fig. 1.34 ne décrit pas réellement un moteur à combustion car l'entropie n'est pas introduite dans le moteur depuis l'extérieur.

### Les moteurs à vapeur à piston

C'étaient les moteurs les plus importants avant l'invention des moteurs électriques et des moteurs à combustion. Ils étaient utilisés dans les locomotives à vapeur, les bateaux à vapeur, les rouleaux à vapeur et les charriots à vapeur. Ils entraînaient également les batteuses. Les moteurs à vapeur à piston étaient également utilisés pour entraîner les machines dans de nombreuses usines.

L'entropie était produite pour ces moteurs dans la chaudière en brûlant du charbon. La vapeur qui entraînait le moteur pouvait généralement s'échapper dans l'air après avoir fait son travail. L'entropie s'échappait dans l'air avec la vapeur.

### Les moteurs à réaction

Ils sont utilisés pour propulser presque tous les grands avions de ligne. Les moteurs à réaction ne répondent pas exactement à notre définition d'un moteur thermique. Ils ne cèdent pas leur énergie par le biais d'un arbre avec du moment cinétique, mais avec de la quantité de mouvement, Fig. 1.39. Ces moteurs « pompent » la quantité de mouvement de l'air vers l'avion.

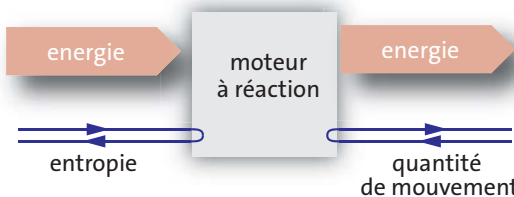


Fig. 1.39 Diagramme de courant d'énergie d'un moteur à réaction

Comme pour les moteurs à combustion, l'entropie est produite dans le moteur par la combustion du carburant, et elle quitte le moteur à réaction avec les gaz d'échappement.

### Exercices

1. Un courant d'entropie de 100 Ct/s circule à travers un moteur thermique. A l'entrée, la température est de 150 °C, à la sortie elle est de 50 °C. Combien d'énergie par seconde le moteur émet-il avec le porteur d'énergie moment cinétique ?
2. Une centrale électrique émet un courant d'énergie de 1000 MW avec de l'électricité. La température de la vapeur à l'entrée de la turbine est de 750 K, à la sortie elle est de 310 K. Quel est le courant d'entropie qui s'échappe avec l'eau de refroidissement ? Quel est le courant d'énergie transporté par ce courant d'entropie ?
3. Pensez à quelques possibilités d'applications de l'entropie à haute température trouvée dans la nature. Discutez également des possibilités que vous pourriez considérer comme irréalistes.

## 1.14 Perte d'énergie et rendement

De l'eau est perdue en cours de route entre le robinet et la lance d'arrosage, Fig. 1.40. 2 litres par seconde sortent du robinet mais seulement 1,8 litre par seconde arrive à la buse.



Fig. 1.40 De l'eau est perdue par un trou dans le tuyau d'arrosage.

La différence, c'est-à-dire 0,2 litre par seconde, s'écoule par le trou du tuyau. Nous avons une perte de 0,2 l/s. Habituellement, la perte est exprimée comme une fraction de la quantité initiale. La perte est symbolisée par  $V$ . Par conséquent, dans notre cas, nous obtenons

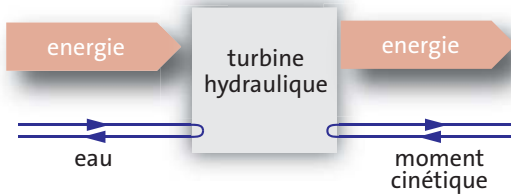
$$V = \frac{0,2 \text{ l/s}}{2 \text{ l/s}} = 0,1.$$

Dans la plupart des dispositifs, où l'énergie est transférée d'un porteur à un autre, et dans la plupart des conducteurs pour transférer l'énergie, de l'énergie est perdue. Qu'est-ce que cela signifie ? L'énergie ne peut

## Perte d'énergie et rendement

pas être détruite ! C'est comme l'eau dans la Fig. 1.40. Une partie de l'énergie n'arrive pas là où elle devrait aller. Pour ainsi dire, elle s'échappe.

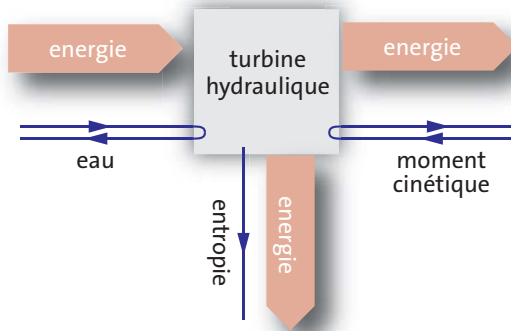
La perte d'énergie est presque toujours liée à la création d'entropie. Considérons une turbine hydraulique. Jusqu'à présent, nous avons dessiné le diagramme du courant d'énergie d'une turbine hydraulique comme sur la Fig. 1.41 (voir aussi Fig. 1.35).



**Fig. 1.41** Diagramme de courant d'énergie d'une turbine hydraulique idéale

Il s'agit en fait d'une turbine parfaite, idéalisée, telle que nous ne la verrions jamais dans le monde réel, car de l'entropie est produite involontairement dans toute turbine réelle. Cela se produit à différents endroits : par le frottement de l'eau sur les parois du tuyau, par le frottement de l'eau sur elle-même (« frottement fluide ») et par le frottement de l'arbre de la turbine dans les paliers. L'entropie produite quitte également la turbine par différents chemins : en partie dans l'eau qui s'écoule et en partie dans l'air environnant.

L'énergie s'échappe avec cette entropie. La Fig. 1.42 montre le diagramme de flux d'énergie d'une turbine réelle. Les intensités des courants sont indiquées par l'épaisseur des flèches d'énergie.



**Fig. 1.42** Diagramme de courant d'énergie d'une turbine hydraulique non idéalisée

La valeur du courant d'énergie dû à la perte est appelée  $P_V$ . La relation entre l'entropie produite et l'énergie perdue est donc la suivante

$$P_V = T_0 \cdot I_{S \text{ produite}} \quad (1.14)$$

Ici,  $T_0$  est la température ambiante. La perte  $V$  de la machine est définie comme le quotient

$$V = \frac{P_V}{P_{in}} \quad (1.15)$$

Le courant d'énergie qui circule dans le moteur est indiqué par  $P_{in}$ .

Par conséquent, la perte est la fraction de l'énergie entrante qui est libérée dans l'environnement avec l'entropie créée, c'est-à-dire la partie qui est perdue.

La fraction de  $P_{in}$ , qui peut être utilisée, est appelée le rendement  $\eta$  de la machine ou du conducteur :

$$\eta = \frac{P_{in} - P_V}{P_{in}} = 1 - V \quad (1.16)$$

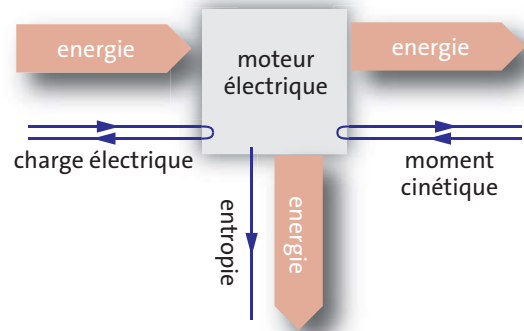
Les pertes et le rendement peuvent également être exprimés en pourcentage. Ainsi nous pouvons avoir :

$$V = 0,1 = 10 \%$$

Dans ce cas, le rendement serait de :

$$\eta = 0,9 = 90 \%$$

La Fig. 1.43 montre le diagramme de courant d'énergie d'un moteur électrique réel (non idéalisé). Ici aussi, de l'entropie est créée involontairement. Une partie de cette entropie est créée dans les fils électriques (de l'entropie est toujours produite lorsqu'un courant électrique circule dans un fil électrique). Une autre partie est créée dans les paliers.



**Fig. 1.43** Diagramme de courant d'énergie d'un moteur électrique non idéalisé

La perte d'énergie dans un simple câble électrique est également calculée avec l'équation (1.15).

Nous avons vu que la perte d'énergie dépend de la production d'entropie. Il est évident que l'on souhaite éviter cette perte. Rappelez-vous donc :

Évitez de créer de l'entropie.

La perte dans certains échangeurs d'énergie est très importante. Le Tab.1.4 présente quelques valeurs typiques.

	perte
Grande turbine à vapeur	10 %
Gros moteur électrique	10 %
Moteur électrique jouet	40 %
Cellule photovoltaïque	90 %
Centrale électrique au charbon	57 %
Centrale nucléaire	67 %

Tab.1.4 Valeurs typiques de la perte d'énergie

Vous vous interrogez probablement sur les pertes élevées des centrales électriques. Cela n'est dû que dans une faible mesure aux pertes dans les turbines à vapeur et le générateur. Elles sont principalement dues à l'entropie produite dans le brûleur ou dans le réacteur.

### Exercices

1. Un moteur d'automobile libère 20 kW à travers son arbre. Seuls 18 kW atteignent les roues car de l'entropie est produite (par frottement) dans les roulements et la boîte de vitesses. Quel est le pourcentage de perte ?
2. Un moteur électrique avec une perte de 40 % utilise 10 W. Quelle quantité d'énergie libère-t-il avec le moment cinétique ? Quelle quantité d'entropie est produite par seconde ? (La température ambiante est de 300 K.)
3. Un générateur avec une perte de 8 % libère un courant d'énergie de 46 kW avec l'électricité. Quel est le courant énergétique qui circule sur l'arbre du moteur dans le générateur ? Quel est le courant énergétique dû aux pertes ? Quel est le courant de l'entropie produite ? (La température ambiante est de 300 K.)

## 1.15 Le rendement des processus de combustion

Les processus de combustion sont la principale cause des pertes d'énergie dans les installations industrielles et chez les particuliers. C'est pourquoi ils offrent le plus grand potentiel d'économies d'énergie. Pour cette raison, nous souhaiterions nous intéresser au rendement des processus de combustion au sens large. Il peut

s'agir du système de chauffage de votre maison, du système de combustion d'une centrale électrique, du processus de combustion dans un moteur de voiture, mais aussi du réacteur d'une centrale nucléaire.

Nous verrons que la perte et le rendement du système de combustion peuvent être exprimés au moyen de deux températures seulement : 1. la température  $T$ , à laquelle le système de combustion fournit l'entropie créée, et 2. la température ambiante  $T_0$ , c'est-à-dire la température à laquelle l'entropie est « éliminée ».

Pour calculer  $V$ , nous avons d'abord besoin de la consommation d'énergie du système de combustion  $P_{in}$ . Le système de combustion reçoit cette énergie avec le combustible (+ oxygène) et la libère avec l'entropie créée. On peut écrire :

$$P_{in} = T \cdot I_{S\text{produit}}$$

L'énergie perdue est celle qui est nécessaire pour éliminer l'entropie créée, équation (1.14) :

$$P_V = T_0 \cdot I_{S\text{produit}}$$

On obtient donc :

$$V = \frac{P_V}{P_{in}} = \frac{T_0 \cdot I_{S\text{produit}}}{T \cdot I_{S\text{produit}}}$$

Nous obtenons donc pour la perte :

$$V = \frac{T_0}{T} \quad (1.17)$$

et pour le rendement

$$\eta = 1 - V = 1 - \frac{T_0}{T} = \frac{T - T_0}{T} \quad (1.18)$$

L'équation (1.17) nous indique que la perte est d'autant plus faible que la température  $T$  à laquelle l'entropie est fournie est élevée. C'est la raison pour laquelle les centrales nucléaires ont un rendement nettement inférieur à celui des centrales au charbon : la température de la vapeur produite par un réacteur nucléaire est nettement inférieure à celle de la vapeur d'une centrale au charbon.

L'équation (1.17) nous permet de conclure qu'il existe même un processus de « chauffage » dont la perte est de 100 % : un processus qui ne chauffe pas bien qu'il libère de l'entropie. Comment cela fonctionne-t-il ? Il suffit que le processus de combustion se

## Mesurer l'entropie

déroule à température ambiante, par exemple de la manière suivante : on laisse du bois dehors jusqu'à ce qu'il pourrisse. Dans ce processus, de l'entropie est générée — lentement mais au fil du temps en grande quantité. Comme cette entropie est générée à température ambiante, il faut remplacer  $T$  par  $T_0$  dans l'équation (1.17) et on obtient  $V = 1$ .

Ces considérations confirment ce que nous avons déjà compris précédemment : la création d'entropie s'accompagne d'une perte d'énergie. Ce que nous avons découvert en plus, c'est le fait que les pertes d'énergie sont d'autant plus importantes que la température à laquelle l'entropie est générée est basse.

Cependant, pourquoi applique-t-on des procédés techniques dans lesquels l'entropie est générée volontairement ? Pourquoi brûle-t-on du charbon pour obtenir de l'énergie qui est transportée par l'électricité ? L'énergie ne peut-elle pas être transférée des combustibles à l'électricité, sans que l'entropie ne serve de « détour » ? En fait, c'est possible. Les dispositifs capables de le faire sont appelés  *piles à combustible* . Une pile à combustible fonctionne comme une batterie. Il s'agit essentiellement d'une batterie dans laquelle les matériaux consommés sont constamment renouvelés. Toutefois, jusqu'à présent, les piles à combustible ne fonctionnent qu'avec des combustibles très purs, liquides et gazeux, et non avec du charbon. En outre, leur durée de vie n'est pas encore assez longue pour concurrencer les centrales électriques classiques.

### Exercice

1. Le réacteur d'une centrale nucléaire libère l'entropie créée à une température de 550 K dans la vapeur qui est utilisée pour faire fonctionner la turbine. Quel est le rendement du réacteur ? Comparez avec une centrale électrique au charbon qui fournit de l'entropie à une température de 800 K.

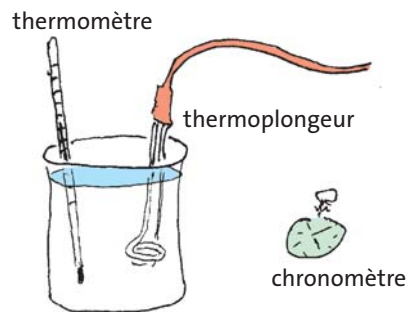
## 1.16 Mesurer l'entropie

Combien y-a-t-il d'entropie dans 2 kg de fer, dans 3 moles de chlorure de sodium, dans 0,5 litre d'eau à température normale ? Voici une méthode simple pour répondre à ces questions : consulter une table. Dans la table nous pouvons trouver les valeurs correspondant à 1 kg, une mole ou un litre. Nous les multiplions par la masse, la quantité de matière (c'est-à-dire le nombre de moles) ou le volume pour obtenir la valeur désirée. Peut-être trouverez-vous cette réponse

insatisfaisante. Comment ont été obtenues les valeurs figurant dans la table ? Il doit être possible de mesurer l'entropie d'une façon ou d'une autre. C'est le sujet que nous allons explorer dans ce qui suit.

Nous commençons avec une méthode qui ne résout pas encore totalement le problème. D'abord, nous restreignons un peu nos attentes en ne recherchant pas l'entropie totale contenue dans un corps, mais seulement la variation d'entropie qu'il contient quand sa température change. C'est ainsi que par exemple on peut procéder à une mesure.

Devant nous, il y a un récipient contenant 10 litres d'eau à 10°C et un autre contenant 10 litres d'eau à 50°C. Combien y-a-t-il de plus d'entropie contenue dans l'eau chaude que dans l'eau froide ? Le principe de mesure est le suivant : commencer avec 10 litres d'eau à 10 °C et les chauffer jusqu'à 50°C, avec par exemple un thermoplongeur. Mesurer l'entropie  $\Delta S$  que vous apportez pendant le chauffage, Fig. 1.44.



**Fig. 1.44** Pour mesurer l'entropie, nous avons besoin d'un moyen de chauffage (par exemple un thermoplongeur), d'un thermomètre et d'un chronomètre.

Pour mesurer l'entropie, nous avons besoin d'un moyen de chauffage (par exemple un thermoplongeur), d'un thermomètre et d'un chronomètre.

Comment obtenons-nous  $\Delta S$  ? A partir de l'équation (1.1), nous avons

$$\Delta S = I_S \cdot \Delta t \quad (1.19)$$

Nous avons donc besoin de mesurer le courant d'entropie  $I_S$  que nous utilisons pour chauffer et le temps  $\Delta t$  dont nous avons besoin pour le chauffage.

Dans notre cas le temps de chauffage mesuré est :

$$\Delta t = 2100 \text{ s}$$

Nous obtenons  $I_S$  à partir du courant d'énergie et de la température :

$$I_S = \frac{P}{T}$$

Supposons que nous chauffons l'eau avec un thermoplongeur de 800 W. (Nous devrions vérifier qu'il fournit réellement 800 W. En général, la valeur indiquée sur l'appareil n'est pas très juste). Donc,

$$P = 800 \text{ W}$$

Pour calculer  $I_S$ , nous avons besoin de diviser  $P$  par la température. Cependant, la température change pendant le chauffage. Cela signifie que le courant d'entropie change aussi. Au début du processus de chauffage, le courant d'entropie est plus important qu'à la fin, voir le Tab. 1.5. Pour calculer l'entropie  $\Delta S$  fournie au total, nous déterminons alors en premier la valeur moyenne de  $I_S$ .

$\vartheta$ en °C	T en K	P en W	$I_S = P/T$ en Ct/s
10	283	800	2,84
50	323	800	2,48

**Tab. 1.5** Courant d'entropie d'un thermoplongeur à 10°C et à 50°C

$$\bar{I}_S = \frac{2,84 + 2,48}{2} \text{ Ct/s} = 2,66 \text{ Ct/s}$$

En utilisant l'équation (1.19) nous obtenons l'entropie :

$$\Delta S = I_S \cdot \Delta t = 2,66 \text{ Ct/s} \cdot 2100 \text{ s} = 5586 \text{ Ct}$$

La façon de mesurer que nous venons d'apprendre est si simple qu'elle peut être réalisée avec un équipement ménager : un chronomètre, un thermomètre et un thermoplongeur.

Quand nous utilisons cette méthode pour calculer  $\Delta S$ , nous faisons une hypothèse qui n'est vérifiée que de façon approximative : pour déterminer la moyenne en temps de  $I_S$ , nous prenons simplement la moyenne de la valeur initiale et de la valeur finale. Cependant, on n'obtiendra la moyenne en temps que si  $I_S$  change de façon linéaire en fonction du temps entre ces deux points. Dans l'intervalle de température restreint entre 283 K et 323 K, cette condition est raisonnablement remplie. Si nous devons déterminer  $\Delta S$  avec une plus grande précision, nous pourrions faire comme ce qui suit : nous divisons le temps total de chauffage en petits intervalles de temps égaux et nous mesurons la température pour chacun de ces intervalles. Nous calculons alors le courant d'entropie moyen pour chaque

intervalle de temps à partir de la température et du courant d'énergie, et par conséquent l'entropie fournie dans l'intervalle de temps. Enfin, nous additionnons toutes ces valeurs d'entropie.

Nous aimerions appliquer cette méthode à nos 10 litres d'eau. En commençant avec une température de 10°C, nous mesurons la température toutes les 5 minutes (300 secondes) ; voir la 1ère et la 2ème colonne du Tab. 1.6.

t en s	T en K	$I_S$ en Ct/s	$\bar{I}_S$ en Ct/s	$\Delta S_i$ en Ct
0	283,0	2,83	2,80	840
300	288,7	2,77		
600	294,5	2,72		
900	300,2	2,66		
1200	306,0	2,61		
1500	311,7	2,57		
1800	317,4	2,52		
2100	323,2	2,48	2,50	750
				$\Delta S = 5551 \text{ Ct}$

**Tab. 1.6** Tableau de valeurs pour mesurer l'entropie

Avec  $I_S = P/T$ , nous calculons le courant d'entropie aux différents instants, colonne 3. Ensuite, nous calculons la valeur moyenne de  $I_S$  à partir de la valeur initiale et de la valeur finale de chacun des 7 intervalles de temps, colonne 4. La colonne 5 contient l'entropie fournie pendant l'intervalle de temps  $\Delta S_i$ . La somme de toutes ces contributions d'entropie est l'entropie totale qui a été fournie, soit dans notre cas :

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i = 5551 \text{ Ct}$$

L'écart avec la valeur que nous avons obtenue avec la méthode simplifiée (5586 Ct) est inférieur à 1%, ce qui est très faible.

L'entropie totale contenue dans un corps peut être mesurée en principe de la même façon, bien que la procédure soit techniquement beaucoup plus exigeante. Imaginez ce qu'il faudrait faire pour déterminer l'entropie totale contenue dans un morceau de cuivre à 20°C.

On pourrait procéder comme suit :

- (1) Le morceau de cuivre est refroidi jusqu'à 0 K.
- (2) Ensuite, il est chauffé jusqu'à 20°C = 293 K et l'on mesure l'entropie qui est fournie dans le processus.

L'étape (1) est techniquement difficile parce qu'elle nécessite une machine frigorifique (= pompe à chaleur) très coûteuse.

## La capacité thermique

Il est plus facile d'expliquer la mesure de l'entropie si l'on dispose du calcul différentiel et intégral. Si vous les connaissez, vous pouvez continuer à lire ; si non, sautez le reste de cette section.

Comme le courant d'entropie est équivalent à la dérivée en temps de la quantité d'entropie, soit

$$I_S(t) = \frac{dS(t)}{dt}$$

l'entropie peut être obtenue en intégrant le courant d'entropie

$$S(t_2) - S(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} I_S(t) dt.$$

Nous insérons

$$I_S(t) = \frac{P}{T(t)}$$

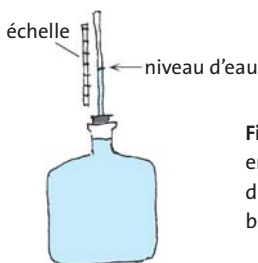
et nous obtenons

$$S(t_2) - S(t_1) = P \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{T(t)}.$$

En conséquence, la fonction  $T(t)$  doit être mesurée, c'est-à-dire la température en fonction du temps. L'intégration peut être faite à l'aide d'un ordinateur.

### Exercices

- Mesurer l'entropie que l'on a besoin de fournir à un litre d'eau de façon à élever sa température de 50 °C à 60 °C. Répétez l'expérience avec de l'eau salée (à 20 g/litre).
- Suggestion pour une méthode de mesure d'entropie : l'instrument de mesure est un récipient rempli d'eau surmonté d'un petit tube, Fig. 1.45.



**Fig. 1.45** Suggestion pour un entropie-mètre. Pourquoi ce dispositif ne fonctionne-t-il pas bien ?

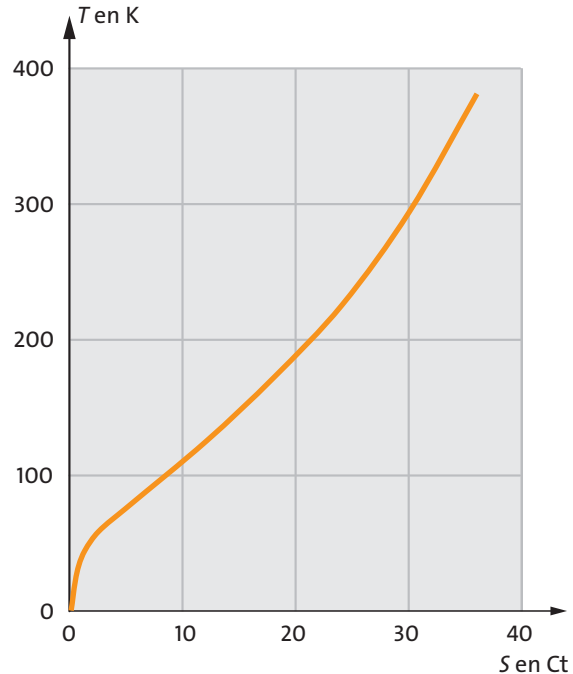
Plus le niveau de l'eau dans le tube est élevé, plus il y a d'entropie contenue dans l'eau. Le dispositif est étalonné de façon que l'entropie contenue dans l'eau peut être lue à partir du niveau d'eau. On peut alors mesurer l'entropie nécessaire pour augmenter la température d'un objet donné de 30 °C à 100 °C. On commence la mesure en chauffant l'objet à 100 °C. Ensuite il est mis en contact thermique avec l'entropie-mètre étalonné jusqu'à ce que sa température soit descendue à 30 °C. La différence d'entropie est lue sur le tube de l'entropie-mètre. Quel est le désavantage inhérent à cette méthode ?

## 1.17 La capacité thermique

L'entropie contenue dans un corps dépend :

- de la masse du corps,
- de la température du corps,
- du matériau dont le corps est constitué.

Nous voudrions examiner ces trois dépendances. Nous commençons avec la relation entre l'entropie et la température. Si de l'entropie est fournie à un corps, la température de celui-ci va augmenter. Ceci s'applique au moins pour les objets que nous avons vus jusqu'ici. Cependant, la relation entre la quantité d'entropie et la température n'est pas linéaire comme on aurait pu le supposer ou l'espérer. La courbe  $T$ - $S$  a une forme compliquée et elle est même différente pour chaque substance. La Fig. 1.46 montre par exemple la relation  $T$ - $S$  pour une mole de cuivre.



**Fig. 1.46** Relation  $T$ - $S$  pour une mole de cuivre

Plus la pente de la courbe du diagramme  $T$ - $S$  est raide, plus l'entropie nécessaire pour augmenter la température d'une valeur donnée est faible, c'est-à-dire plus il est facile de chauffer le corps.

La Fig. 1.47 montre la courbe pour 1 mole d'eau. Cette courbe pour l'eau comprend deux sections horizontales. Ce sont les zones dans lesquelles l'eau change son état d'agrégation ou de « phase ». Nous analyserons plus en détail de tels processus plus tard.

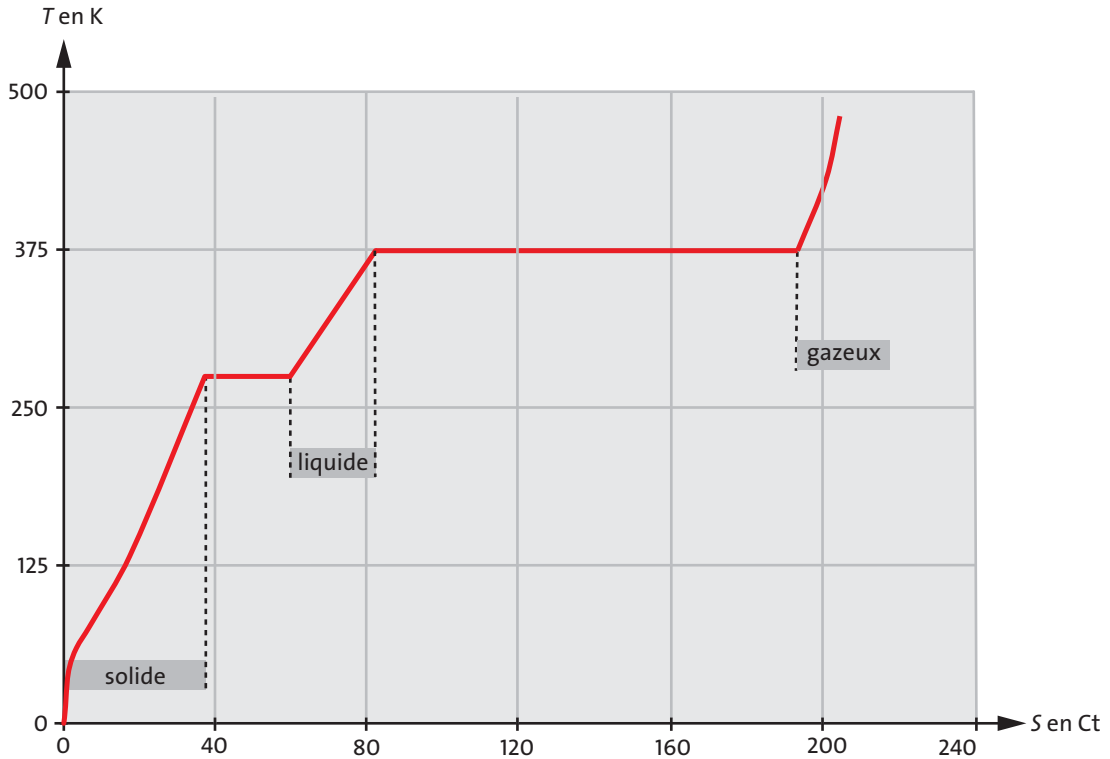


Fig.1.47 Diagramme T-S pour une mole d'eau

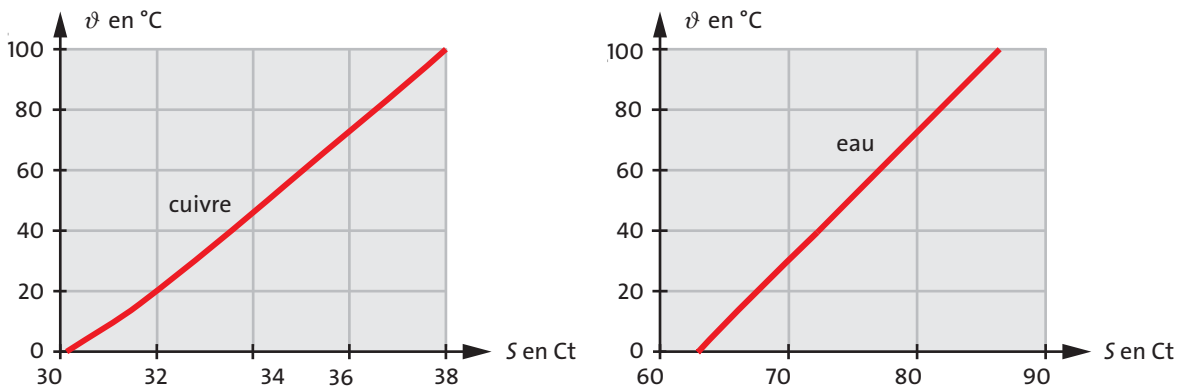


Fig.1.48 Relation T-S pour une mole de cuivre et une mole d'eau. Les échelles d'entropie ne commencent pas à  $S = 0$  Ct. Les échelles de température ne commencent pas au zéro absolu mais au zéro de l'échelle Celsius.

Si nous regardons seulement ce qui arrive dans la gamme normale de température ambiante, un diagramme dont l'axe des températures ne commence pas à 0 K serait plus utile : une section agrandie des figures précédentes. La Fig.1.48 montre de tels diagrammes pour 1 mole de cuivre et 1 mole d'eau.

Comme la relation entre l'accroissement d'entropie et la variation de température est presque linéaire dans la zone de température ambiante, nous pouvons écrire :

$$\Delta S \sim \Delta T \tag{1.20}$$

Parlons maintenant de l'entropie en fonction de la masse du corps. Comme un morceau de fer de 2 kg contient deux fois plus d'entropie qu'un morceau de fer de 1 kg (pourvu que les températures soient égales), nous pouvons écrire :

$$S \sim m$$



## La capacité thermique

A partir de là, nous concluons que la quantité d'entropie  $\Delta S$ , nécessaire pour augmenter la température de  $\Delta T$  est aussi proportionnelle à  $m$  :

$$\Delta S \sim m \quad (1.21)$$

Nous avons exprimé ici la quantité de fer en kg, c'est à dire que nous avons utilisé la masse comme une mesure de la quantité de fer. Cependant, il existe d'autres possibilités pour mesurer la quantité de matière. Dans la vie courante vous savez qu'une quantité de quelque chose est parfois exprimée en litres (par exemple quand vous achetez du lait ou de l'essence) et quelquefois en pièces (quand vous achetez des melons ou un chou). Les grandeurs physiques respectives sont le volume  $V$  et la quantité de matière  $n$ . (L'unité SI de quantité de matière est la mole :  $1 \text{ mol} = 6,022 \cdot 10^{23}$  pièces.)

Pour notre comparaison de changements de température pendant l'apport d'entropie, la quantité de matière convient mieux que la masse. La raison en sera donnée plus tard. Cependant nous aimerions déjà maintenant substituer la quantité de matière à la masse. Comme la masse et la quantité de matière sont proportionnelles pour une substance donnée, nous pouvons simplement remplacer  $m$  par  $n$  dans (1.21) :

$$\Delta S \sim n \quad (1.22)$$

Nous pouvons maintenant fusionner les deux relations de proportionnalité (1.20) et (1.22) en une seule :

$$\Delta S \sim n \cdot \Delta T$$

et diviser par  $n$  :

$$\Delta T \sim \frac{\Delta S}{n}$$

Sous forme littérale : l'accroissement de température est proportionnel à l'entropie fournie divisée par la quantité de matière.

Cette proportionnalité devient une équation si on introduit un facteur de proportionnalité :

$$\Delta T = \alpha \frac{\Delta S}{n} \quad (1.23)$$

$\alpha$  est une grandeur physique qui caractérise le matériau. Une valeur importante de  $\alpha$  signifie que le matériau réagit à un apport d'entropie par un accroissement important de température. Une valeur faible de  $\alpha$  signifie que le matériau est difficile à chauffer. En conséquence nous appelons  $\alpha$  la *capacité thermique*.

Nous mettons maintenant  $\alpha$  du côté gauche de l'équation :

$$\alpha = n \frac{\Delta T}{\Delta S} \quad (1.24)$$

Dans le diagramme  $T$ - $S$  pour une mole,  $\alpha$  représente la pente de la courbe. Cela ne s'applique pas seulement au cas où la relation est linéaire, comme sur la Fig. 1.48, mais aussi en chaque point des Fig. 1.46 et Fig. 1.47. Par conséquent la capacité thermique d'une substance peut changer d'une température à l'autre.

Le Tab.1.7 montre une liste de valeurs de  $\alpha$  pour différentes substances à température normale. On peut voir d'après ce tableau que les capacités thermiques des métaux sont presque égales bien que leurs autres propriétés comme la masse volumique ou la conductivité thermique soient très différentes. Nous comprenons maintenant pourquoi il était avisé d'utiliser la grandeur « quantité de matière » comme une mesure pour la quantité des substances : si l'équation (1.24) comportait la masse plutôt que la quantité de matière, la capacité thermique définie de cette façon varierait beaucoup d'un métal à l'autre.

substance	$\alpha$ en mol-K/Ct	$\rho$ en g/cm <sup>3</sup>	$M$ en g/mol
Al	11,93	2,7	27,0
Ag	11,55	10,4	107,9
Au	11,53	19,3	197,0
Cu	12,11	8,96	63,5
Fe	11,67	7,86	55,8
Na	10,44	0,97	23,0
Pb	10,96	11,34	207,2
Si	14,65	2,42	28,1
eau	3,89	1,00	18,0
éthanol	2,62	0,789	46,0

**Tab.1.7** Capacité thermique, masse volumique et masse molaire de quelques substances à température normale.

A la fin de cette section, nous reviendrons aux différentes possibilités pour indiquer la quantité de cuivre, d'eau, de soufre, de sucre, etc. Nous avons à connaître trois mesures pour la quantité :

- la masse  $m$  (unité : le kg),
- le volume  $V$  (unité : le m<sup>3</sup>),
- la quantité de matière  $n$  (unité : la mole).

On a souvent le problème de convertir une mesure en une autre.

La conversion du volume en masse et vice versa est faite en ayant recours à la masse volumique  $\rho$  :

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

De là,

$$m = \rho \cdot V$$

La conversion de la quantité de matière en masse et vice versa est faite en ayant recours à la *masse molaire*  $M$ :

$$M = \frac{m}{n}.$$

Donc,

$$m = M \cdot n \quad (1.25)$$

La masse molaire des éléments est généralement indiquée sur le tableau périodique des éléments. Nous avons aussi listé la masse volumique et la masse molaire sur le Tab. 1.7.

### Exercices

- Indiquez la capacité thermique du cuivre à 100 K et à 300 K à partir de la Fig. 1.46.
- Quelle est la capacité thermique de l'eau au point P de la Fig. 1.47 ? Essayez d'expliquer.
- 80 Ct sont ajoutés respectivement à un kilogramme de cuivre et à un kilogramme d'aluminium à une température initiale de 20°C. De combien la chaleur des deux métaux va-t-elle augmenter ? De quel facteur les variations de température diffèrent ? (Pour  $\alpha$ , utilisez la valeur à température normale.)
- Combien d'entropie est-elle nécessaire pour chauffer 100 l d'eau de 20°C à 100°C ? (Pour  $\alpha$ , utilisez la valeur à température normale.)

## 1.18 La relation entre l'apport d'énergie et le changement de température

A chaque fois que nous voulons chauffer de l'eau, de l'entropie doit être ajoutée. Cependant, en même temps que l'entropie, de l'énergie sera fournie à l'eau puisque tout courant d'entropie est accompagné d'un courant d'énergie. La relation entre les courants d'énergie et d'entropie est :

$$P = T \cdot I_S$$

Si nous insérons

$$P = \frac{\Delta E}{\Delta t}$$

et

$$I_S = \frac{\Delta S}{\Delta t}$$

et multiplions par  $\Delta t$  nous obtenons

$$\Delta E = T \cdot \Delta S \quad (1.26)$$

Avec la part d'entropie  $\Delta S$ , nous fournissons à l'eau une part d'énergie

$$T \cdot \Delta S.$$

La plupart des gens savent probablement que de l'énergie est nécessaire pour chauffer quelque chose : nous savons que chauffer de l'eau coûte de l'argent et que cet argent est le prix de l'énergie.

Dans ce qui suit, nous allons déterminer quelle énergie est nécessaire pour chauffer 1 kg d'eau de façon à augmenter sa température de 1°C. Soit en termes mathématiques :

$$\frac{\Delta E}{m \cdot \Delta T}$$

Nous utilisons les équations (1.26), (1.25) et (1.24) :

$$\frac{\Delta E}{m \cdot \Delta T} = \frac{T \cdot \Delta S}{m \cdot \Delta T} = \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot M \cdot \Delta T} = \frac{T}{M \cdot \alpha}.$$

Avec

$$\begin{aligned} T &= 293 \text{ K}, \\ M &= 0.018 \text{ kg/mol} \\ \alpha &= 3.89 \text{ mol} \cdot \text{K/Ct} \end{aligned}$$

nous obtenons

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{m \cdot \Delta T} &= \frac{293 \text{ K}}{0,018 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 3,89 \frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{\text{Ct}}} \\ &= 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}. \end{aligned}$$

Le résultat peut aussi être écrit comme suit :

$$\Delta E = c \cdot m \cdot \Delta T$$

avec

$$c = 4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}.$$

## La relation entre l'apport d'énergie et le changement de température

L'équation nous permet de calculer l'énergie  $\Delta E$  qui doit être fournie à l'eau de masse  $m$  de façon à augmenter sa température de  $\Delta T$ . Elle est valide pour des températures autour de la température ambiante, c'est à dire  $20^\circ\text{C}$ . Cependant elle est suffisamment précise dans la plupart des cas pour le domaine complet de l'eau liquide, c'est à dire de  $0^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ .

$c$  est appelée la *capacité thermique massique* de la substance en question. Naturellement, nous aurions pu calculer  $c$  pour toute autre substance.

### Exercices

1. Un demi-litre d'eau doit être chauffé de  $25^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  avec un thermoplongeur de  $500\text{ W}$ . Combien faudra-t-il de temps pour cela ?
2. Quelle est la consommation d'énergie pour une douche de cinq minutes ? Calculez d'abord approximativement combien de litres d'eau chaude sont consommés pendant les 5 minutes. Supposez que  $0,11$  l d'eau par seconde sortent du robinet pendant la douche. Supposez aussi que l'eau entre dans le chauffe-eau à  $15^\circ\text{C}$  et en ressort à  $45^\circ\text{C}$ .
3. Calculez la capacité thermique massique du cuivre. (Utilisez les valeurs du Tab. 1.7.)
4. Le robinet d'eau chaude est ouvert. Qu'est ce qui coûte le plus : l'eau consommée ou les charges d'énergie ?
5.  $0,1$  litre d'eau circule par seconde dans un capteur solaire de  $20\text{ m}^2$ . Le capteur recueille  $200\text{ W}$  par  $\text{m}^2$ . Quelle sera l'élévation de température de l'eau qui traverse le capteur ?

## 2 GAZ

### 2.1 Matière à l'état gazeux et à l'état condensé

Toute substance peut prendre trois états principaux, solide, liquide ou gazeux.

L'état liquide et l'état gazeux ont une propriété commune : dans ces états, la matière s'écoule. Lorsqu'il y a du vent, ou lorsqu'un ventilateur ou un sèche-cheveux fonctionne, un flux d'air apparaît. Un courant d'eau s'écoule dans les rivières, les ruisseaux ainsi que dans les mers, et bien sûr, à l'ouverture d'un robinet. Cette caractéristique commune aux liquides et aux gaz conduit à les regrouper parmi les substances appelées *fluides*. En conséquence, les fluides apparaissent comme l'opposé des solides.

D'un autre côté, les solides et les liquides partagent également des propriétés communes. Ces dernières permettent de les distinguer des gaz. Les liquides et les solides ont une masse volumique beaucoup plus élevée que celle des gaz. Cela conduit à les regrouper parmi les substances dites condensées. Les *substances condensées* apparaissent comme l'opposé des gaz, Fig. 2.1.

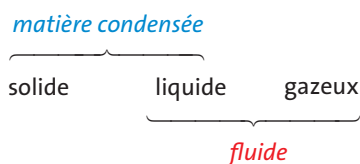


Fig. 2.1 Deux manières de classer les substances

Dans la suite, nous aborderons les propriétés qui permettent de distinguer les gaz des substances condensées.

#### Une propension à la dispersion

Nous pompons de l'air hors d'un récipient en verre et laissons de l'eau s'écouler à l'intérieur, Fig. 2.2. L'eau chute vers le bas, puis reste dans le fond du récipient. Nous répétons l'expérience mais laissons de l'air entrer à l'intérieur au lieu de l'eau. Afin de visualiser l'écoulement de l'air, nous laissons l'air passer tout d'abord au travers d'une cigarette allumée. (Voyez-vous, les cigarettes peuvent encore être utiles.)

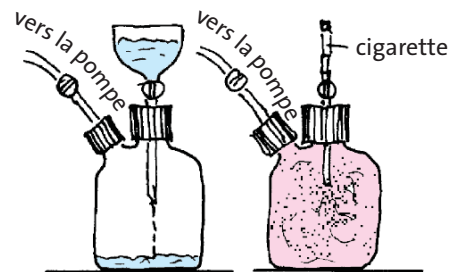


Fig. 2.2 Les gaz se dispersent et occupent tout l'espace disponible, contrairement aux liquides.

Ces expériences montrent que :

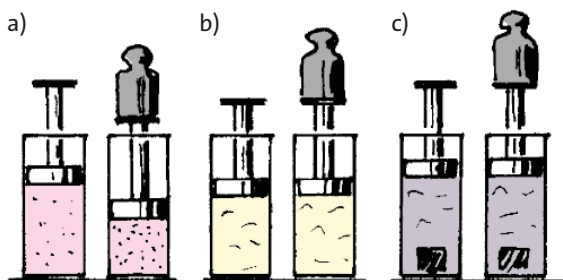
Les gaz occupent tout l'espace disponible, contrairement aux substances condensées.

Pour résumer une observation en une formulation brève, des simplifications sont souvent nécessaires. La proposition ci-dessus en est une. Elle s'applique dans de nombreux cas, mais pas toujours. Par exemple, elle n'est pas valable pour l'air dans toute l'atmosphère à la surface de la Terre. En théorie, cet air pourrait se disperser dans l'espace mais il reste sur Terre. Pourquoi ?

## Matière à l'état gazeux et à l'état condensé

### La compressibilité

Considérons de l'air dans un récipient cylindrique comportant un piston mobile. Si le piston est poussé dans le cylindre, l'air sera comprimé, Fig. 2.3a. Cependant, si l'air dans le cylindre est remplacé par de l'eau, Fig. 2.3b, le piston ne peut plus être poussé ; l'eau n'est pas compressible. En regardant de plus près, nous pouvons observer un faible changement de volume de l'eau, qui peut toutefois être négligé dans de nombreuses situations pratiques.



**Fig. 2.3** Les gaz (a) sont compressibles, contrairement aux liquides (b) et aux solides (c).

Même dans le cas où un corps solide est placé dans le cylindre en présence d'eau, Fig. 2.3c, le piston ne peut pas être poussé dans la mesure où les solides ne sont pas (ou presque pas) compressibles. Certains corps solides nous donnent l'impression d'être faciles à comprimer, la mousse par exemple. Cependant, ici, ce n'est pas le matériau solide qui est comprimé, mais seulement l'air dans ses pores.

Nous pouvons résumer nos observations de la manière suivante :

Les gaz peuvent être comprimés, contrairement aux substances condensées qui le sont difficilement.

La compression est caractérisée par la réduction de volume d'une part donnée d'une substance en conservant sa masse constante. En conséquence, la relation  $\rho = m/V$  implique que la masse volumique d'un matériau augmente sous l'effet de la compression. Il est possible d'augmenter la masse volumique d'une substance compressible en augmentant la pression. Pour une substance incompressible, une augmentation de la pression n'implique pas de variation de la masse volumique. Nous pouvons résumer cela comme suit :

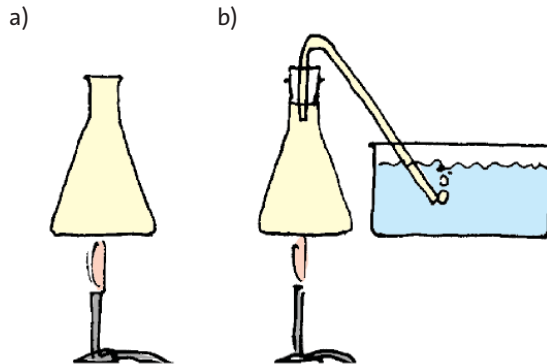
La masse volumique des gaz augmente avec une augmentation de la pression, contrairement à celle des substances condensées (presque) invariante avec la pression.

Cette caractéristique a des conséquences intéressantes, par exemple : la masse volumique de l'eau d'un lac n'augmente (presque) pas en allant vers le fond malgré l'augmentation de la pression. La masse volumique de l'eau est quasiment identique à toutes les profondeurs, c'est-à-dire  $1000 \text{ kg/m}^3$ . Un comportement très différent peut être observé dans l'air atmosphérique à la surface de la Terre. La pression diminue avec l'altitude, tout comme le fait la masse volumique. Cela explique pourquoi respirer devient plus difficile lorsque nous gravissons une montagne.

### Expansion thermique

Les gaz et les substances condensées se comportent également de manière différente lorsqu'on leur ajoute de l'entropie.

Si un corps solide est chauffé, son volume ne changera presque pas. Il en est de même pour les liquides. En revanche, les gaz se comportent très différemment. Si nous chauffons de l'air dans un récipient ouvert par le haut, Fig. 2.4a, l'air va se dilater et s'écouler hors du récipient. Comme l'air n'est pas visible, cet écoulement n'est pas observable. À l'aide d'une astuce simple, l'écoulement peut être observé, Fig. 2.4b.



**Fig. 2.4** (a) Les gaz se dilatent lors d'un ajout d'entropie. (b) Dans l'expérience de droite, l'écoulement est observable.

Les gaz se dilatent lors d'un ajout d'entropie, contrairement aux substances condensées qui se dilatent très peu.

Pour analyser et décrire des gaz, nous avons besoin des grandeurs physiques suivantes :

- le volume  $V$ ,
- la pression  $p$ ,
- l'entropie  $S$ ,
- la température  $T$ .

La pression et le volume sont des grandeurs physiques normalement utilisées en mécanique. Ainsi, nous utiliserons dans la suite les deux grandeurs mécaniques  $V$  et  $p$ , ainsi que les deux grandeurs thermiques  $S$  et  $T$ .

L'énoncé dans le dernier cadre peut être aussi formulé ainsi : dans les gaz, les grandeurs physiques et thermiques sont interdépendantes. Cette propriété les rend particulièrement intéressantes pour les physiciens.

Il n'est pas toujours aisé d'avoir un aperçu des relations entre quatre grandeurs physiques différentes. Nous exposerons seulement une première étape dans la section suivante : nous allons explorer les relations *qualitatives*. En conséquence, nous n'exposerons pas les formules mathématiques correspondantes. En lieu et place, nous allons seulement poser des questions comme la suivante : si le volume est conservé constant et que de l'entropie est ajouté au gaz, est-ce que sa température augmentera ou diminuera, et de même pour sa pression ?

Il est relativement facile de répondre à de telles questions. Dans la section suivante, et seulement dans celle-ci, nous présenterons une description *quantitative*, c'est-à-dire mathématique.

### Exercices

1. Pourquoi les pneus des bicyclettes sont-ils gonflés à l'air ? Pourquoi ne le sont-ils pas avec de l'eau ?
2. La Fig. 2.5 montre un ballon rempli d'air chaud. Ce dernier est ouvert par le bas. L'air dans le ballon est chauffé au moyen d'une flamme de gaz. Pourquoi le ballon monte-t-il ?

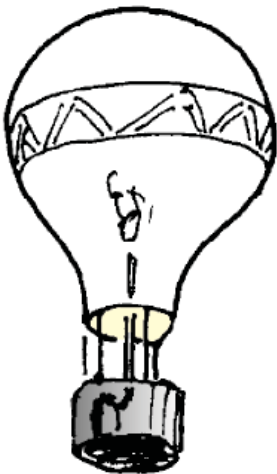


Fig. 2.5 Ballon d'air chaud (pour l'exercice 2)

## 2.2 Relations qualitatives entre $S$ , $T$ , $V$ et $p$

Avant d'aborder les interactions entre grandeurs mécaniques et thermiques, il faut formuler une règle. Nous menons l'expérience avec une certaine quantité de gaz. Nous pouvons nous assurer que le gaz aura une température donnée, par exemple 320 K, et un volume donné, par exemple 12 litres, ainsi qu'une pression donnée, par exemple 2,5 bars, *ou* qu'il contiendra une quantité d'entropie donnée, par exemple 8,2 Ct.

Combien de ces valeurs peuvent être fixées en même temps ? Ne serait-il pas possible que la pression, le volume et la température soient définis sans ambiguïté dès que nous avons décidé que le gaz doit contenir une entropie de 8,2 Ct ? Ou pouvons-nous ajuster les valeurs de ces quatre quantités physiques de manière arbitraire ? Nous trouverons la réponse en examinant un exemple précis.

Nous remplissons une certaine quantité de gaz dans un récipient dont le volume peut être modifié : un cylindre avec un piston mobile. En outre, il est possible de le chauffer, c'est-à-dire de lui fournir de l'entropie. Au début, les quatre quantités ont des valeurs quelconques. Puis, nous aimerions changer ces valeurs.

Supposons que le gaz ait un volume initial de 9 litres, mais que l'on souhaite qu'il ait un volume  $V = 12$  litres. Pour y parvenir, il suffit de déplacer le piston pour que le volume atteigne la valeur souhaitée. Ensuite, le piston sera fixé de manière à ce que le volume ne puisse plus changer.

Mais peut-on encore fixer une valeur pour une deuxième grandeur physique ? Oui, bien sûr. Supposons que la température soit de 310 K mais que nous aimerions qu'elle soit de 320 K. Il suffit alors de chauffer un peu, c'est-à-dire de fournir de l'entropie, jusqu'à atteindre 320 K.

Comme c'est si simple, nous essayons avec une troisième grandeur physique : la pression est de 2 bars, mais nous voulons qu'elle soit de 2,5 bars. Comment cette valeur pourrait-elle être atteinte ? Soit nous enfonçons un peu plus le piston dans le cylindre — dans ce cas, la pression augmentera mais le volume changera en même temps (et nous ne voulons pas qu'il change) — soit nous chauffons un peu plus. Cette dernière solution entraînera l'augmentation de pression souhaitée, mais elle entraînera une augmentation indésirable de la température. Cela est donc impossible. Nous ne pouvons plus choisir une valeur arbitraire pour la pression.

Nous aurions pu essayer toutes les autres possibilités. A chaque fois, nous aurions trouvé que : dès que

## Relations qualitatives entre $S$ , $T$ , $V$ et $p$

les valeurs de *deux* grandeurs physiques sont définies, les deux autres sont également définies. Nous pourrions aussi dire :

L'état d'un gaz est défini dès lors que les valeurs de deux grandeurs sont définies.

« L'état est défini » signifie que « toutes les grandeurs physiques ont des valeurs bien déterminées ».

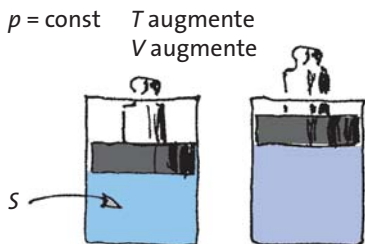
Dans ce qui suit, nous allons examiner une série de processus, c'est-à-dire des transitions d'un état à un autre. Pour que les processus restent simples et clairs, nous suivons les étapes suivantes :

1. Nous maintenons constante l'une des quatre grandeurs physiques. (Par conséquent, nous déterminons la valeur d'une des quatre grandeurs).

2. Nous changeons une deuxième des quatre grandeurs. (Par conséquent, nous disposons d'une deuxième des quatre grandeurs).

3. et 4. Nous observons comment les valeurs des deux grandeurs restantes se comportent. Vont-elles augmenter ou diminuer ?

### Processus à pression constante (Fig. 2.6)



**Fig. 2.6** Si l'on fournit de l'entropie à un gaz à pression constante, il se dilate.

Ce que nous faisons :

- 1. Nous maintenons la pression constante grâce au poids sur le piston.
- 2. Nous augmentons le contenu d'entropie par chauffage.

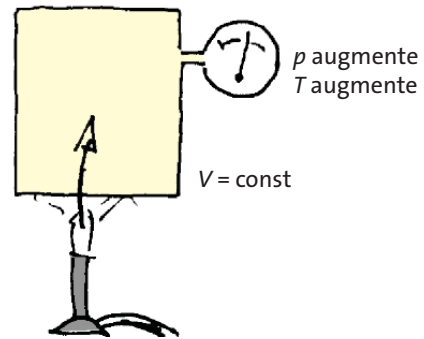
Ce que nous observons :

- 3. La température augmente.
- 4. Le gaz se dilate, c'est-à-dire que son volume augmente.

### Processus à volume constant (Fig. 2.7)

Ce que nous faisons :

- 1. Nous maintenons le volume constant en utilisant un récipient de volume fixe.
- 2. Nous augmentons le contenu d'entropie par chauffage.

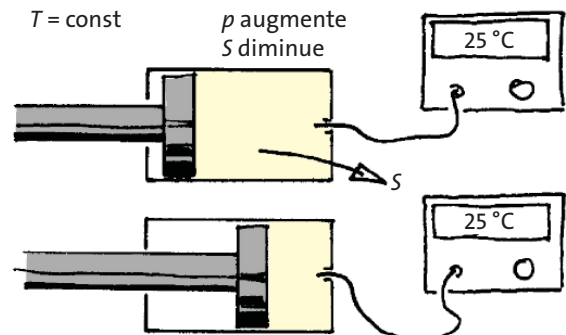


**Fig. 2.7** Si l'on apporte de l'entropie à un gaz à volume constant, sa pression augmente.

Ce que nous observons :

- 3. La température augmente.
- 4. La pression du gaz augmente.

### Processus à température constante (Fig. 2.8)



**Fig. 2.8** Si un gaz est comprimé à température constante, son contenu d'entropie diminue.

Ce que nous faisons :

- 1. Nous maintenons la température constante.
- 2. Nous réduisons le volume en déplaçant le piston.

Dans des conditions normales, la compression provoquerait une augmentation de la température. Cependant, si nous comprimons très lentement et si le gaz n'est pas thermiquement isolé de l'environnement, la température de l'air peut s'équilibrer constamment avec l'environnement : l'entropie s'écoulera du gaz vers l'environnement. Par conséquent, à la fin, il y aura moins d'entropie dans le gaz qu'avant.

Ce que nous observons :

- 3. La pression augmente.
- 4. L'entropie diminue.

## Processus à entropie constante (Fig. 2.9)

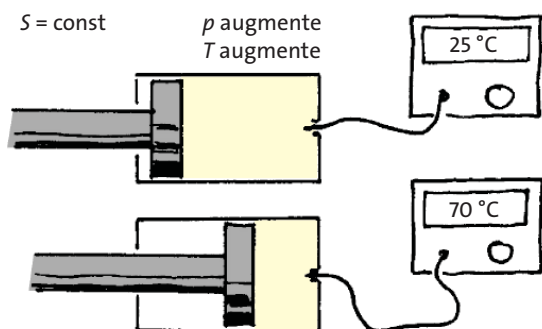


Fig. 2.9 Si un gaz est comprimé à entropie constante, sa température augmente.

Ce que nous faisons :

- 1. Nous gardons l'entropie constante.
- 2. On réduit le volume en déplaçant le piston (compression du gaz).

Pour maintenir l'entropie constante lors de la compression, le cylindre doit être équipé d'une bonne isolation thermique et la compression doit être rapide. De cette façon, l'entropie n'a pas le temps de s'échapper dans l'environnement.

Ce que nous observons :

- 3. La pression augmente.
- 4. La température augmente.

Ce comportement de l'air est plausible : la compression entraîne aussi la compression de l'entropie contenue dans l'air, c'est-à-dire sa concentration dans un espace plus petit. Beaucoup d'entropie dans un petit espace se traduit alors par une température élevée.

Nous pouvons exprimer ces résultats de manière symbolique en indiquant pour chaque grandeur physique si ses valeurs diminuent, restent constantes ou augmentent.

Les lignes du Tab. 2.1 décrivent quatre processus différents qui peuvent être réalisés avec des gaz.

$p = \text{const}$	$S \uparrow$	$T \uparrow$	$V \uparrow$
$V = \text{const}$	$S \uparrow$	$T \uparrow$	$p \uparrow$
$T = \text{const}$	$V \downarrow$	$p \uparrow$	$S \downarrow$
$S = \text{const}$	$V \downarrow$	$p \uparrow$	$T \uparrow$

Tab. 2.1

Bien entendu, ces principes s'appliquent également dans l'ordre inverse. L'inversion de la première ligne est :

$$p = \text{const} \quad S \downarrow \quad T \downarrow \quad V \downarrow$$

## Exercices

1. Nous avons besoin d'une bouteille qui peut être fermée hermétiquement et d'un bac avec de l'eau chaude et un autre avec de l'eau froide (vous pouvez utiliser les deux bacs de l'évier de la cuisine).
  - a) L'air contenu dans la bouteille ouverte est refroidi par l'eau froide. La bouteille est fermée et poussée sous l'eau dans le bac d'eau chaude. Le couvercle de la bouteille est légèrement desserré de sorte qu'il ne ferme plus complètement la bouteille. Que se passe-t-il ? Explication ?
  - b) L'air contenu dans la bouteille ouverte est chauffé par l'eau chaude. La bouteille est fermée et poussée sous l'eau dans le bac d'eau froide. Le couvercle de la bouteille est légèrement desserré. Que se passe-t-il ? Explication ?
2. Deux récipients contiennent une quantité égale des mêmes gaz à la même température. La même quantité d'entropie est ajoutée aux deux gaz. Dans l'un, le volume est maintenu constant, dans l'autre la pression. Les changements de température sont-ils identiques pour les deux gaz ? Si non, quel gaz a le plus grand changement de température ? La température augmente-t-elle ou diminue-t-elle ? Expliquez !
3. Comment faire pour que la température d'un gaz diminue bien que de l'entropie lui soit fournie ?

## 2.3 Relations quantitatives entre S, T, V et p

Les relations complètes entre les quatre grandeurs physiques sont compliquées et quelque peu déroutantes. Au lieu de les analyser systématiquement, nous prenons un chemin différent : nous limitons nos efforts aux relations qui peuvent être mesurées facilement.

## 1. La loi des gaz parfaits

Trois de nos quatre grandeurs sont particulièrement faciles à mesurer : la température avec un thermomètre, la pression avec un manomètre et le volume avec une règle. Par conséquent, il est également particulièrement facile de déterminer la relation quantitative entre ces trois grandeurs par une expérience.

Le résultat ne pourrait être plus simple :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Nous allons discuter la loi des gaz parfaits étape par étape.

1. Dans le terme de droite, il y a une mesure de la quantité : la quantité de matière  $n$ . Ceci est logique car il existe également une mesure de quantité dans le terme de gauche : le volume. Si nous produisons une « copie » d'une quantité donnée d'un gaz et que nous la



## Relations quantitatives entre S, T, V et p

plaçons à côté de la quantité initiale, les grandeurs pression et température ne changeront pas, mais le volume dans le terme de gauche de l'équation va doubler. Par conséquent, afin de doubler le terme de droite aussi, il doit y avoir aussi une mesure d'une quantité.

2.  $R$  est une constante physique égale à :

$$R = 8,3144 \text{ Ct/mol.}$$

Nous aurions pu nous attendre à ce que l'équation contienne une « constante » qui a une valeur différente pour chaque type de gaz. Le fait que ce ne soit pas le cas reflète le fait que cette équation est très fondamentale.

3. La relation entre  $T$  et  $V$ , ainsi qu'entre  $T$  et  $p$  est la plus simple qui soit : elle est linéaire.

Nous aimerions voir ce que l'équation des gaz parfaits nous dit sur les processus que nous avons discutés en termes qualitatifs dans la section précédente.

Nous notons toujours les valeurs des grandeurs physiques dans leur état initial avec l'indice 0 ; dans l'état final, elles n'ont pas d'indice.

$$\text{Etat initial : } p_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{a})$$

$$\text{Etat final : } p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{b})$$

Notre premier processus était le « chauffage à pression constante », Fig.2.6. La condition de maintien d'une pression constante est prise en compte en écrivant  $p_0$  également dans l'équation de l'état final.

Par conséquent, les équations (a) et (b) deviennent maintenant :

$$\text{Etat initial : } p_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{a})$$

$$\text{Etat final : } p_0 \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{b})$$

Nous divisons l'équation (b) par l'équation (a) et obtenons :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \text{ si } p = \text{const}$$

In words:

A pression constante, le volume est proportionnel à la température.

Notre deuxième processus était le « chauffage à volume constant », Fig.2.7. La condition de maintien d'une température constante est prise en compte en fixant  $V = V_0$  dans notre équation pour l'état final. Les équations (a) et (b) deviennent maintenant :

$$\text{Etat initial : } p_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{a})$$

$$\text{Etat final : } p \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T \quad (\text{b})$$

Nous divisons l'équation (b) par l'équation (a) et obtenons :

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} \text{ si } V = \text{const}$$

En mots :

A volume constant, la pression est proportionnelle à la température.

Le troisième processus était une compression à température constante, Fig.2.8. La condition de maintien d'une température constante est prise en écrivant  $T = T_0$  dans l'équation de l'état final. Les équations (a) et (b) sont alors :

$$\text{Etat initial : } p_0 \cdot V_0 = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{a})$$

$$\text{Etat final : } p \cdot V = n \cdot R \cdot T_0 \quad (\text{b})$$

Maintenant, le terme de droite de (a) est égal au terme de droite de (b). Par conséquent, les termes de gauche sont également égaux :

$$p \cdot V = p_0 \cdot V_0 \text{ si } T = \text{const.}$$

En mots :

A température constante, le produit de la pression et du volume est constant.

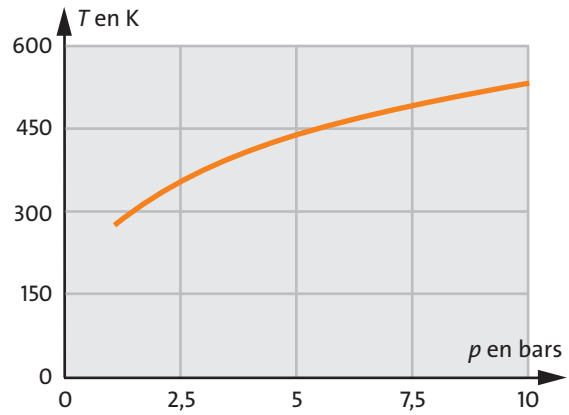
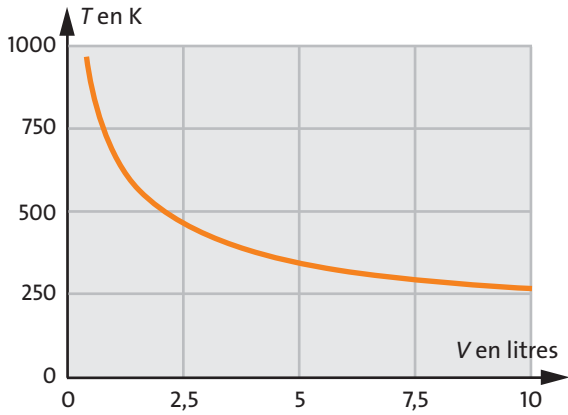
4. Pour finir, encore une règle simple : en considérant 1 mol pour la quantité de matière dans l'équation des gaz parfaits, et 1 bar =  $10^5$  Pa et 25 °C = 298 K pour la pression et la température, on peut calculer le volume :

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,3144 \text{ Ct/mol} \cdot 298 \text{ K}}{100\,000 \text{ Pa}} \\ = 0,02478 \text{ m}^3 \approx 25 \text{ litres}$$

Une mole d'un gaz quelconque a un volume de 25 litres pour  $p = 1$  bar et  $T = 298$  K.

## 2. Transformations à entropie constante

Garder l'entropie constante n'est pas difficile en principe : nous devons faire attention à ce qu'aucune entropie ne puisse entrer de l'extérieur ou sortir de l'intérieur par le biais d'une bonne isolation thermique du récipient du gaz. Cependant, cela peut précisément



**Fig. 2.10** Pendant la dilatation (augmentation du volume, diminution de la pression), la température de l'air diminue. Pendant la compression, elle augmente. A gauche ; température en fonction du volume. A droite : température en fonction de la pression.

poser un problème pratique. De plus, nous devons nous assurer que l'entropie générée par la friction sera maintenue à un minimum. Si l'on tient compte de tout cela, on trouvera

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^\beta \text{ si } S = \text{const} \quad (2.1)$$

où l'exposant  $\beta$  est une constante propre à chaque substance. Cependant, la valeur de  $\beta$  ne change pas de manière significative d'une substance à l'autre, Tab. 2.2. L'équation (2.1) nous indique comment la température d'un gaz augmente lorsqu'il est comprimé et que l'entropie est maintenue constante.

	$\beta$
Air	0,4
Vapeur	0,3
Dioxyde de carbone	0,29
Hélium	0,63

**Tab. 2.2**

Au moyen de la loi des gaz parfaits

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Une autre équation intéressante peut être déduite de (2.1) (Exercice 7) :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\beta}{\beta+1}} \text{ si } S = \text{const} \quad (2.2)$$

Elle nous indique comment la température augmente lorsque la pression augmente et que l'entropie est maintenue constante.

La Fig. 2.10 montre la relation  $V-T$  et la relation  $p-T$  pour l'air.

**Exercices**

- L'air d'un ballon sphérique d'un diamètre de 12 m est chauffé à 200°C. Il flotte toujours au-dessus de la surface de la Terre. (La masse volumique de l'air est de 1,29 kg/m<sup>3</sup>). La température extérieure est de 20°C. Quelle est la masse totale du ballon et des passagers ?
- Une bouteille de gaz de 10 litres contient de l'hydrogène. Le manomètre indique une pression de 90 bars. Quelle quantité d'hydrogène reste-t-il dans la bouteille ? Indiquez le résultat
  - en litres à 90 bar ;
  - en litres, après que la pression de l'hydrogène a été ramenée à la pression normale ;
  - en kg ;
  - en mol.
- Utilisez une approche quantitative pour répondre à la question 1 de la section 2.2. Supposez que la température de l'eau froide est de 15°C et que celle de l'eau chaude est de 40°C. La bouteille a un volume de 1 litre. Quelle est la surpression ou la dépression ? Quel pourcentage de l'air s'échappe et combien de ml d'eau entrent dans la bouteille ?
- Un pneu de voiture d'un volume de 8 litres a été gonflé de manière à ce que la pression d'air s'élève à 3 bars (attention : pas une surpression de 3 bars). La température est de 20°C. En roulant, l'air contenu dans le pneu s'échauffe jusqu'à 80°C. Quelle sera sa pression ?
- Votre séjour est chauffé de 15°C à 22°C. Quelle quantité d'air s'échappe-t-il au cours de ce processus ?
- De la vapeur d'une température de 400°C et une pression de 15 bars s'écoule dans une turbine à vapeur. Dans la turbine, elle se détend à 2 bars. A quelle température la vapeur quittera-t-elle la turbine ?
- Déduisez l'équation (2.2) de l'équation (2.1), en utilisant la loi des gaz parfaits.

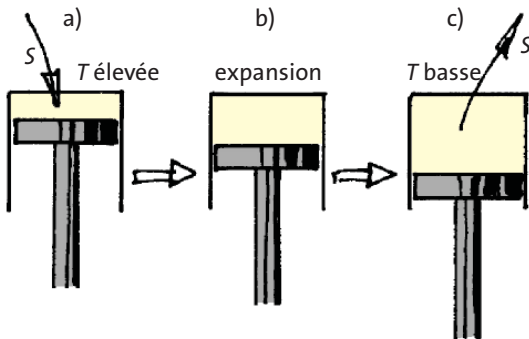
## 2.4 Le mode de fonctionnement des moteurs thermiques

Nous avons appris dans la section 1.12 que dans un moteur thermique, l'entropie passe d'une température élevée à une température basse pendant qu'elle « entraîne » quelque chose — comme l'eau dans une turbine passe d'une pression élevée à une pression faible tout en entraînant quelque chose.

Mais comment est-il possible de faire passer l'entropie d'une température élevée à une température basse afin de mettre quelque chose en mouvement ?

Amener l'entropie d'une température élevée à une température faible sans entraîner quelque chose n'est pas un problème. La plupart du temps, cela se produit tout seul : nous laissons simplement l'entropie « glisser vers le bas » de la température élevée à la température basse par l'intermédiaire d'un conducteur de chaleur (voir également la section 1.11). L'énergie que l'on voudrait transférer à un porteur d'énergie utile, du moment angulaire, par exemple, s'en va avec l'entropie nouvellement produite. Elle est gaspillée.

Comment faire alors passer l'entropie de la température élevée à la température basse sans produire de nouvelle entropie ? Puisque nous avons appris les propriétés thermiques des gaz, ce n'est plus un problème pour nous. La Fig. 2.11 montre comment cela peut être fait.



**Fig. 2.11** a) L'entropie est introduite dans un gaz comprimé. (b) Le gaz se dilate, sa température diminue et il fournit de l'énergie. (c) L'entropie est cédée à une température plus basse.

L'entropie est amenée dans un gaz comprimé. Ensuite, le gaz peut se dilater. Le processus est l'inverse de celui de la ligne (4) du Tab. 2.1 : le piston est poussé vers l'extérieur, c'est-à-dire que le volume augmente. Selon le Tab. 2.1, la température diminue au cours du processus. L'énergie libérée par le gaz s'échappe par la tige du piston et vers une manivelle qui entraîne la rotation d'un arbre.

On laisse un gaz se dilater dans un moteur thermique. Au cours de ce processus, la pression et la température du gaz diminuent et le gaz fournit de l'énergie.

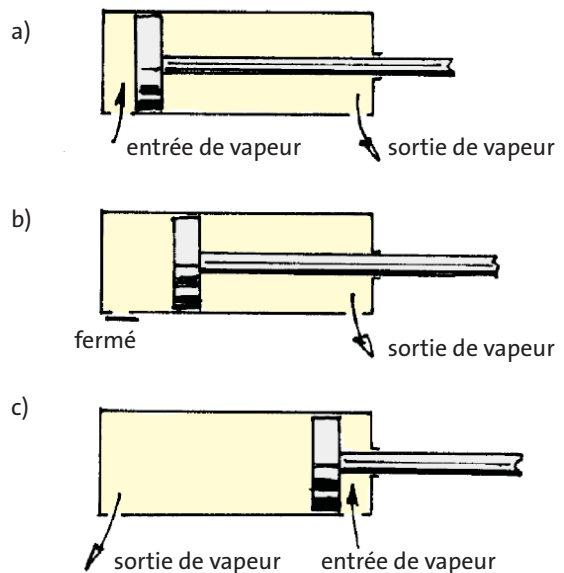
C'est l'idée de base de tous les moteurs thermiques. Il existe diverses mises en œuvre techniques de cette idée : moteurs à vapeur, turbines à vapeur, moteurs à essence, moteurs diesel, moteurs à réaction, etc. et bien d'autres encore.

Nous allons examiner de plus près deux de ces machines : tout d'abord, la machine à vapeur à piston, parce qu'elle a joué un rôle important dans l'histoire de l'humanité ; et deuxièmement, le moteur à essence, parce que la plupart des voitures en sont pourvues.

### Le moteur à vapeur

Le plus gros problème à résoudre dans la réalisation d'une machine construite sur le principe de la Fig. 2.11, est de faire entrer et sortir l'entropie de la machine *rapidement*. Cela ne fonctionnera en aucun cas comme le laisse entendre la Fig. 2.11, c'est-à-dire en laissant l'entropie s'écouler dans le cylindre de travail par conduction thermique classique. Ce processus serait beaucoup trop lent. Cependant, nous connaissons déjà une astuce pour transporter l'entropie rapidement d'un endroit à un autre : la convection. C'est comme cela que fonctionne la machine à vapeur.

Le gaz est chauffé à l'extérieur du cylindre, puis versé dans le cylindre. Là, il se dilate et fournit de l'énergie au piston en même temps. Ensuite, il est à nouveau expulsé du cylindre.



**Fig. 2.12** Le moteur à vapeur à trois temps différents

La Fig. 2.12 montre les détails de ce processus pour un moteur à vapeur.

La vapeur est utilisée comme gaz de travail. La vapeur est générée dans la chaudière et ensuite « surchauffée ». L'entrée et la sortie de la vapeur du cylindre est contrôlée par la vanne à glissière (non représentée sur la Fig. 2.12). Le piston est d'abord situé tout à gauche, partie a de la figure. De la gauche, la vapeur chaude entre dans le cylindre de gauche. Dès que le piston s'est légèrement déplacé vers la droite, partie b de la figure, l'entrée de vapeur est fermée. La vapeur pousse le piston plus loin vers la droite et se détend, ce faisant, la pression et la température diminuent. Le piston atteint le point d'inversion à droite, partie c de la figure, et commence à reculer. Entre-temps, la sortie a été ouverte. La vapeur détendue, refroidie est expulsée avec son entropie.

Les processus respectifs se produisent également sur le côté droit du piston. La vapeur du côté droit pousse le piston vers la gauche.

Les pièces d'une telle machine à vapeur sont facilement reconnaissables dans une locomotive à vapeur, Fig. 2.13.

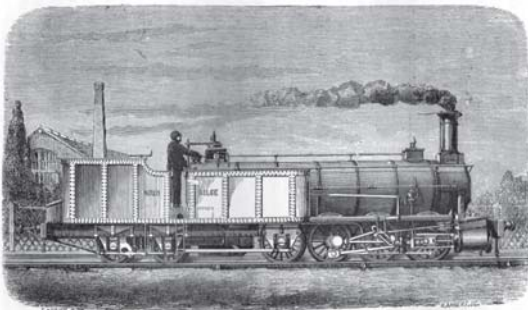


Fig. 2.13 Une locomotive à vapeur

### Le moteur à essence

Ici, l'astuce pour remplir rapidement le cylindre d'entropie consiste à créer l'entropie dans le cylindre lui-même, par la combustion d'un mélange d'essence à l'état gazeux et d'air. La combustion est un processus explosif, c'est-à-dire qu'elle est très rapide.

Par conséquent, le cylindre doit être rempli du mélange inflammable d'essence et d'air, le piston devant être dans une position telle que le volume du gaz soit très faible. Ceci est assuré en laissant le moteur fonctionner initialement comme une pompe pendant un tour.

Chaque demi-tour du vilebrequin est appelé un *temps*. Ainsi, le processus de charge du moteur, le processus de pompage prend deux temps : pendant le *temps d'aspiration*, le mélange d'essence et d'air est aspiré dans le cylindre, Fig. 2.14, partie a) de l'image. Au cours du *temps de compression*, il est comprimé, partie b) de la figure. Maintenant, le piston est situé au point mort haut et il est prêt à travailler, partie c) de la figure. Le mélange d'essence et d'air est enflammé par une étincelle électrique produite par la bougie d'allumage. Il brûle pratiquement instantanément. L'entropie est créée pendant le processus de combustion. La température et la pression augmentent fortement. Le gaz chaud pousse maintenant le piston vers le bas. La température et la pression diminuent dans le processus. Ce temps est appelé *temps moteur*, partie d) de la figure. Puis, durant le *temps d'échappement*, les gaz d'échappement sont poussés vers l'extérieur par le tuyau d'échappement avec leur entropie, partie e) de la figure.

Un tel moteur monocylindre ne travaille, comme on peut le voir, que pendant un quart de la durée, c'est-à-dire pendant le temps moteur. Pendant les trois temps restants, il continue à fonctionner grâce à l'élan. Un mo-

a) temps d'admission b) temps de compression c) combustion d) temps moteur e) temps d'échappement

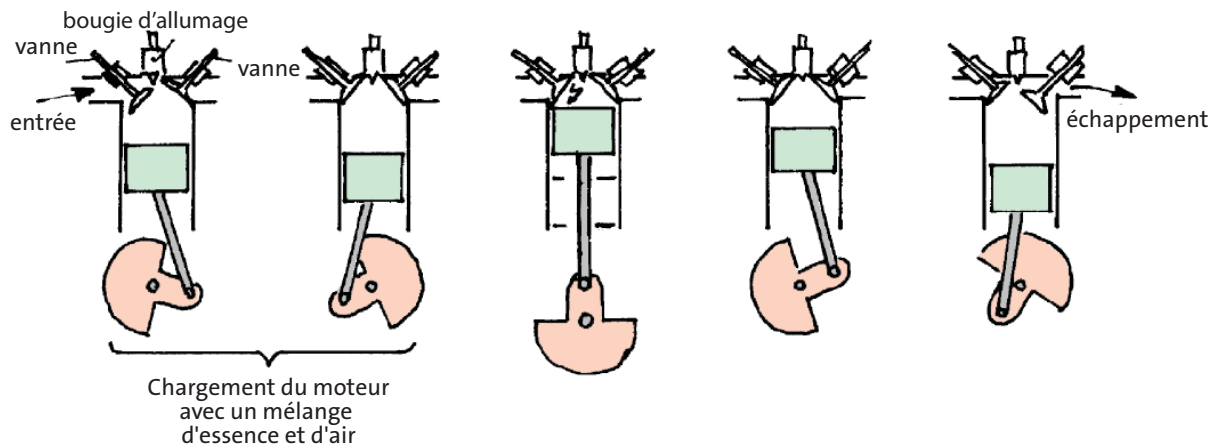


Fig. 2.14 Un moteur à essence à cinq phases de son cycle de fonctionnement

## Pourquoi l'air au-dessus de la surface de la Terre devient plus froid avec l'altitude ?

teur à essence fonctionne « plus souplement » s'il a plusieurs cylindres qui travaillent de manière alternée. La plupart des moteurs de voiture ont quatre cylindres. Lorsqu'un tel moteur tourne, il y a toujours un des cylindres qui est dans son temps moteur. Un moteur à essence comporte également une série de dispositifs auxiliaires :

- le carburateur ; il vaporise l'essence et la mélange à l'air ;
- la pompe à essence, qui transporte l'essence du réservoir au carburateur ;
- la bobine d'allumage et l'interrupteur ; ils génèrent la haute tension électrique pour l'étincelle d'allumage ;
- le distributeur d'allumage ; il place la haute tension à chaque fois à la bougie d'allumage.

### Exercices

1. Imaginez que la « substance active » du moteur thermique de la Fig. 2.11 n'est pas un gaz mais un liquide. Le moteur fonctionnerait-il ? Donnez des raisons !
2. Un moteur diesel est construit de manière très similaire à un moteur Otto. La différence : il n'a pas de bougies d'allumage. Le mélange air/carburant diesel s'enflamme tout seul. Comment cela est-il possible ?
3. Au lieu de fermer l'entrée de vapeur du cylindre d'une machine à vapeur à mouvement alternatif après que le piston s'est déplacé un peu vers la droite, on pourrait la laisser ouverte jusqu'à ce que le piston se soit déplacé complètement vers la droite. Le moteur serait plus puissant et dégagerait plus d'énergie. Ce mode de fonctionnement est possible dans les locomotives à vapeur. Il est utilisé pour démarrer le mouvement et pour monter une côte. Quel est l'inconvénient de ce mode de fonctionnement ?

## 2.5 Pourquoi l'air au-dessus de la surface de la Terre devient plus froid avec l'altitude ?

Sur une haute montagne, il fait plus froid que dans la vallée. Plus on monte en altitude, plus la température baisse. La température diminue d'environ 0,6 °C par centaine de mètres d'altitude. Dans un avion, la valeur basse impressionnante de la température extérieure est affichée sur des écrans. Pour un avion volant à 10 000 m d'altitude, la température est de -55 °C.

Comment expliquer ces basses températures ? La différence de température entre le haut et le bas ne devrait-elle pas atteindre un équilibre ? Comme nous le savons, l'entropie s'écoule des lieux à température éle-

vée vers les endroits où la température est plus basse. Mais il y a encore un obstacle. L'entropie ne s'écoulera que si la résistance thermique n'est pas trop importante. Et l'air est, comme nous le savons, un très bon matériau d'isolation. Quelques millimètres d'air entre les vitres d'une fenêtre à double vitrage sont déjà très efficaces. Entre la partie supérieure et la partie inférieure de l'atmosphère terrestre, nous avons une couche d'air de plusieurs kilomètres. Par conséquent, un ajustement de la température fondé sur la conduction thermique est pratiquement impossible.

Mais comment la différence de température se produit-elle ? Nous devons utiliser nos connaissances sur les propriétés thermiques des gaz. L'air de l'atmosphère terrestre est constamment en mouvement. Nous allons en apprendre la raison dans la section suivante. Pour l'instant, imaginons simplement que quelqu'un remue constamment l'air.

Nous regardons une portion déterminée d'air qui se déplace actuellement vers le bas. Comme la pression augmente dans la direction descendante, elle se contracte. Puisque le contenu entropique de la portion d'air reste constant, sa température doit augmenter selon la ligne (4) du Tableau 2.1.

L'inverse se produit pour une autre portion d'air qui se déplace vers le haut : sa température diminue.

Par conséquent, une portion d'air donnée change de température lorsqu'elle est déplacée vers le haut ou vers le bas. Plus haut, elle est plus froide, plus bas, elle est plus chaude. Il existe une température bien définie pour chaque altitude.

### Exercice

1. De l'air à 20 °C s'élève du niveau de la mer jusqu'à une altitude où la pression n'est que de 800 hectopascal. Quelle sera sa température à cet endroit ?

## 2.6 La convection thermique

L'air chaud monte, comme chacun sait. Mais pourquoi ? L'explication est aisée maintenant que nous sommes devenus des experts des propriétés thermiques des gaz. Prenons le radiateur d'un système de chauffage central. L'air près du radiateur est chauffé et se dilate (voir section 1.8). Au cours de ce processus, sa masse volumique devient inférieure à celle de l'air non chauffé qui l'entoure. L'air chauffé a tendance à se déplacer vers le haut (voir section 8.4). C'est basiquement tout ce qui lui arrive.

Cependant, il se passe autre chose avec notre air après qu'il s'est élevé : il libère progressivement son entropie à l'air ambiant plus froid et aux corps présents dans la pièce et se refroidit ainsi. Par conséquent, sa masse volumique augmente à nouveau et il est déplacé par l'air fraîchement chauffé et ascendant : il redescend vers le bas et remplace l'air chaud ascendant à cet endroit. En bref : un cycle s'est développé, Fig. 2.15. Un tel écoulement permanent est appelé *convection thermique*.

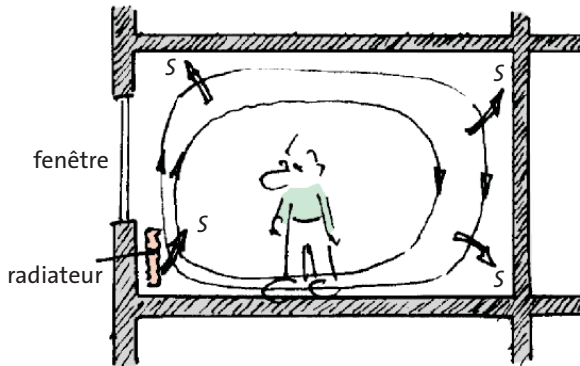


Fig. 2.15 Convection thermique dans une pièce chauffée

La convection thermique est responsable de nombreux transferts d'entropie dans la nature et dans la technologie. Nous venons de parler d'un exemple important : la convection thermique assure la distribution de l'entropie qui est libérée par un radiateur dans toute une pièce.

Même pour le développement du vent, la convection thermique joue un rôle important. Bien que certains vents soient formés de manière très compliquée, la convection thermique en est la cause simple dans bien des cas.

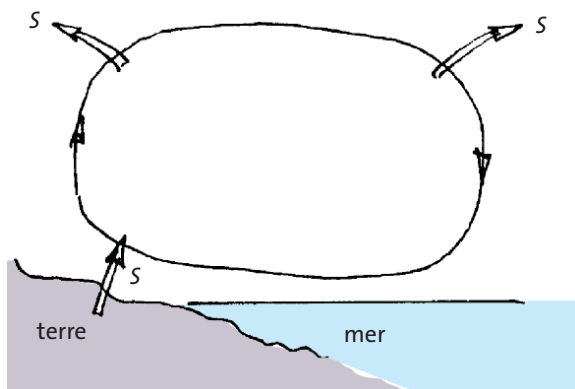


Fig. 2.16 Le soleil réchauffe la masse terrestre fortement, mais l'océan seulement un peu. Des courants de convection se créent.

La *brise de mer* en est un exemple. C'est le vent qui souffle sur la côte pendant la journée, de la mer vers la terre. En raison du rayonnement solaire, la température de la Terre augmente fortement sur la terre, et beaucoup moins sur l'eau (parce que l'entropie s'écoule à une profondeur beaucoup plus grande dans l'eau). L'air sur la terre se dilate donc, réduit sa masse volumique et s'élève, Fig. 2.16. Depuis la mer, au-dessus de laquelle l'air ne se dilate que légèrement, l'air s'écoule vers la terre. A quelques centaines de mètres d'altitude, l'air de la terre retourne vers la mer pour redescendre au-dessus de la mer.

La surface de la Terre chauffée par le soleil est équivalente au radiateur dans le cas de l'écoulement de convection de notre exemple précédent.

Les différences de température qui conduisent à un réchauffement différent de l'air ne se trouvent pas seulement entre la terre et l'océan, mais aussi à de nombreux autres endroits sur la surface de la Terre. Partout où il y a un endroit où la Terre est plus chaude que son environnement, un courant ascendant se produit. Si l'endroit est plus froid que son environnement, il y a un courant descendant.

Les courants d'air ascendants qui se développent dans les endroits chauds (appelés thermiques) sont souvent utilisés par les oiseaux et les pilotes de planeurs pour s'élever.

Les alizés sont également un exemple d'écoulement de convection thermique, Fig. 2.17. Dans la région de l'équateur, l'air est fortement chauffé. Il s'élève, s'écoule en haute altitude vers le sud et le nord, c'est-à-dire dans des zones où il est plus froid. Dans la région autour du 30ème degré de latitude (Nord et Sud), il descend et retourne vers l'équateur à basse altitude. Ce reflux vers l'équateur est l'alizé.

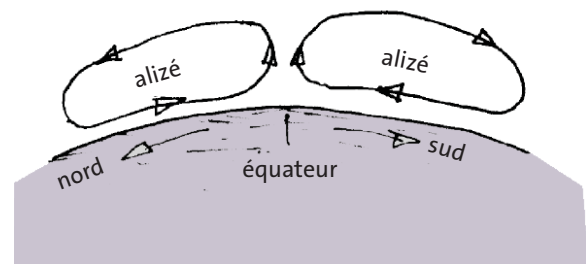


Fig. 2.17 Comment sont créés les alizés

Nous aimerions maintenant examiner la convection thermique sous un angle différent. L'air absorbe de l'entropie à basse altitude et s'élève. La température de l'air diminue vers le haut car la masse volumique de l'air

## Processus irréversibles avec les gaz

diminue. Puis, il libère progressivement de l'entropie car il a encore une température plus élevée que son environnement. Cependant, il libère l'entropie à une température qui est inférieure à celle à laquelle il a absorbé l'entropie.

Il en va ainsi de l'air comme du gaz de travail d'un moteur thermique : absorption d'entropie à une température élevée et libération d'entropie à basse température. Par conséquent, chaque convection thermique pourrait être considérée comme un moteur thermique dans lequel l'air est mis en mouvement au lieu d'un arbre en rotation.

Enfin, l'énergie est souvent extraite de l'air en mouvement par les moulins à vent, les éoliennes et les voiliers. L'énergie de l'écoulement convectif dans une pièce pourrait être utilisée pour faire tourner un moulin à vent en papier.

### Exercices

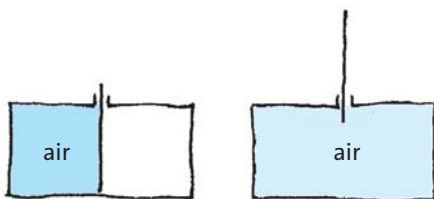
1. Les liquides ne se dilatent que très légèrement lorsqu'on leur ajoute de l'entropie. Cependant, cette légère dilatation est suffisante pour mettre en mouvement des écoulements thermiques convectifs. Donnez un exemple. Où l'entropie est-elle ajoutée au liquide, et où est-elle retirée ?
2. Pourquoi la flamme d'une bougie pointe-t-elle vers le haut de la mèche et non vers le bas ?

## 2.7 Processus irréversibles avec les gaz

Si nous découvrons qu'un processus donné ne fonctionne que dans une direction et jamais en sens inverse, nous pouvons conclure que de l'entropie est produite dans ce processus. L'inversion du processus signifierait que de l'entropie est détruite — et cela n'est pas possible.

### Expansion dans le vide

La Fig. 2.18 illustre un tel processus : le récipient est constitué de deux compartiments. D'abord, l'air (ou un autre gaz) se trouve uniquement dans le compartiment



**Fig. 2.18** Le processus est irréversible. De l'entropie est produite pendant l'expansion dans le vide.

de gauche ; celui de droite a été vidé au moyen d'une pompe. Ensuite, la cloison de séparation est retirée. L'air se répand immédiatement dans les deux compartiments. Sans aucun doute, ce processus n'est pas réversible. Si nous remettons la cloison en place, l'air ne nous fera pas la faveur de se rétracter dans le compartiment de gauche.

L'expérience semble un peu éloignée de la vie réelle, mais c'est essentiellement la même chose qu'un pneu de vélo qui perd son air. Le pneu ne se regonfle pas non plus.

Par conséquent, de l'entropie doit avoir été produite pendant l'« expansion dans le vide » dans l'expérience de la Fig. 2.18. Et cette entropie supplémentaire doit être contenue dans l'air.

De l'entropie est produite lors de l'expansion d'un gaz dans le vide.

Cela nous amène à la question intéressante suivante : l'air se réchauffe-t-il ou se refroidit-il pendant l'expansion ? Vous trouverez ici des arguments en faveur des deux options :

- De l'entropie a été produite. Si de l'entropie est fournie à un gaz, sa température augmente.
- Nous avons appris précédemment que la température du gaz diminue dès que le gaz se dilate, à condition toutefois que l'entropie reste constante.

Dans notre cas, il y a les deux effets. L'un cherche à augmenter la température tandis que l'autre cherche à la diminuer. Il est difficile de prédire lequel des deux l'emportera sur l'autre. Ce qui se passera réellement peut soit être calculé ou soit découvert par une expérience. Cependant, le calcul est complexe et l'expérience très compliquée. C'est pourquoi nous n'indiquons que le résultat :

La température d'un gaz ne change pas pendant l'expansion dans le vide.

Apparemment, les deux effets se neutralisent mutuellement. Nous pourrions considérer cela comme une coïncidence. Il y a des gaz qui respectent l'équation des gaz parfaits seulement de manière approximative, pas précisément. Pour ces gaz, nous ne pouvons pas affirmer que la température reste constante pendant l'expansion dans le vide.

### Mélange de gaz

Maintenant, il y a deux gaz différents dans le récipient à deux compartiments : l'azote à gauche et l'oxygène à droite, Fig. 2.19.



**Fig. 2.19** Le processus est irréversible. De l'entropie est produite lorsque des gaz sont mélangés.

Pour simplifier, nous supposons que la pression et la température sont égales du côté gauche et du côté droit. Dès que nous retirons la cloison de séparation, les gaz se mélangent. Encore une fois, le processus est irréversible car les gaz ne se sépareront pas à nouveau si nous remettons la cloison en place. De l'entropie doit avoir été produite dans le processus de mélange et cette entropie doit être contenue dans le mélange de gaz. En ce qui concerne le bilan d'entropie, chacun des deux gaz se comporte comme si l'autre n'était pas là : chaque gaz effectue une expansion séparée dans le vide, ce qui crée de l'entropie. La quantité d'entropie produite lors du mélange est égale à la somme de ces deux entropies individuelles.

De l'entropie est produite lorsque des gaz sont mélangés.

### Exercices

1. L'expansion dans le vide correspond à l'une des lignes du Tab. 2.1. Laquelle ?
2. Le processus d'expansion dans le vide peut être un peu plus facile si la paroi n'est pas complètement enlevée mais si elle est simplement équipée d'une petite ouverture avec une résistance à l'écoulement. Comment se comporte la température du gaz dans le compartiment de gauche ? Que se passe-t-il avec la température du gaz dans le compartiment de droite ? Quelle sera la température dans le cas où un équilibre thermique se développe entre les côtés gauche et droit ?
3. Un problème qui a occupé les chercheurs pendant longtemps. Nous mélangeons deux gaz qui ne sont pas complètement différents l'un de l'autre, comme l'azote et l'oxygène, mais deux qui sont très similaires, par exemple un isotope d'azote à gauche et un autre isotope à droite. Dans le processus de mélange, la même quantité d'entropie est générée que dans les cas où les gaz sont très différents. Maintenant, nous assimilons les gaz de plus en plus jusqu'à ce qu'ils ne soient plus différents. La quantité d'entropie produite devrait rester constante. Cependant, nous savons qu'aucune entropie ne sera produite si les deux gaz sont identiques. Le problème est résolu depuis longtemps. Qu'en pensez-vous ?



### 3 GRANDEURS DE TYPE SUBSTANCE

Au fil du temps, vous avez appris à connaître différents sous-domaines de la physique : la mécanique, l'électricité, la thermodynamique, peut-être un peu d'optique, de physique atomique ou de physique nucléaire.

Vous avez appris tellement de détails qu'il est temps de mettre les choses en ordre.

Ce qui suit ne fait partie d'aucun de ces domaines en particulier. Au contraire, il fait partie de chacun d'entre eux. Pour avoir une vue d'ensemble, nous allons faire des allers-retours entre divers sujets de physique. Pour commencer nous allons organiser les nombreuses grandeurs physiques que nous avons rencontrées jusqu'à présent.

#### 3.1 Grandeurs de type substance

Quelqu'un vous dit qu'il a mesuré et trouvé la valeur de l'entropie :

$$S = 50\,000 \text{ Ct.}$$

Dans le cas où la question vous intéresserait, vous demanderez peut-être : de quelle entropie parlez-vous et où l'avez-vous mesurée ? La réponse pourrait être : dans cette pièce, dans ce récipient d'eau ou dans ce corps, Fig. 3.1.



Fig. 3.1 Quelle est l'entropie contenue dans cette région de l'espace ?

Ce qui importe, c'est le fait qu'une valeur d'entropie se réfère dans tous les cas à un corps étendu, à une *région de l'espace* : celle qui correspond à la pièce, au récipient d'eau ou au corps.

Cette observation est remarquable car elle ne s'applique pas à toutes les grandeurs physiques.

Examinons une autre situation. Quelqu'un vous dit qu'il a mesuré et trouvé une température :

$$\vartheta = 17,42 \text{ }^\circ\text{C}$$

Si vous demandez à nouveau « mais où ? », la réponse pourrait être « à cet endroit de la pièce », ou dans le coin supérieur droit du radiateur, Fig. 3.2.



Fig. 3.2 Quelle est la température à cet endroit ?

Ainsi, une valeur de température ne se réfère pas à une région de l'espace mais à un *point*.

Il existe également une troisième possibilité. Quelqu'un a mesuré un courant d'entropie et a trouvé :

$$I_S = 12 \text{ Ct/s.}$$

A quel objet géométrique cette valeur se réfère-t-elle ? A la *surface* traversée par le courant d'entropie, Fig. 3.3.

Nous avons donc trouvé un système de classification pour les grandeurs physiques. La plupart des grandeurs se rapportent à un point, à une surface ou à une région de l'espace.

Avant de poursuivre votre lecture : essayez de classer le plus grand nombre possible de grandeurs phy-



**Fig. 3.3** Combien d'entropie circule à travers cette surface ?

siques que vous connaissez. Vous pouvez comparer votre résultat avec le Tab. 3.1.

Les valeurs se réfèrent	
à un point	température vitesse potentiel électrique pression masse volumique
à une surface	courant d'entropie courant de quantité de mouvement courant électrique courant d'énergie
à une région de l'espace	entropy momentum electric charge mass energy

**Tab. 3.1**

En dehors de ces trois types de grandeurs physiques, il y en a d'autres qui ne correspondent pas à cette classification, voir Exercice 2.

Pour le moment, nous nous intéressons particulièrement aux grandeurs physiques qui se rapportent à une région de l'espace : entropie, quantité de mouvement, charge électrique, masse et énergie, car elles nous permettent aisément de les traiter comme des matériaux. C'est ce que nous avons déjà fait jusqu'à présent, sans le mentionner explicitement. En raison de cette propriété, ces grandeurs physiques ont un nom particulier : nous les appelons des grandeurs de type substance.

Les valeurs des grandeurs physiques énergie, masse, quantité de mouvement, charge électrique et entropie se rapportent à une région de l'espace. Nous appelons ces grandeurs des *grandeurs de type substance*.

$$I_s = \frac{S}{t}$$

$$\vec{F} = \frac{\vec{p}}{t}$$

$$I = \frac{Q}{t}$$

$$I_m = \frac{m}{t}$$

$$P = \frac{E}{t}$$

**Tab. 3.2**

Nous pouvons dire qu'elles sont contenues dans une région (un corps, un récipient). Elles peuvent se *déplacer* ou *circuler* d'un endroit à l'autre. C'est pourquoi on définit pour chacune d'elles un courant ou une intensité de courant. Dans chaque cas s'applique la relation

$$\text{courant} = \frac{\text{grandeur de type substance}}{\text{intervalle de temps}}$$

Ces équations sont énumérées dans le Tab. 3.2 pour l'entropie  $S$ , la quantité de mouvement  $\vec{p}$ , la charge électrique  $Q$ , la masse  $m$  et l'énergie  $E$ .

En dehors du courant de masse  $I_m$ , nous les avons toutes rencontrées auparavant.

Il y a une quantité physique qui se réfère à une région de l'espace mais que nous ne voulons pas inclure dans la catégorie des quantités de type substance : le volume. Il n'y a pas de courant relié au volume et dire qu'un volume est contenu dans un corps n'a aucun sens.

### Exercices

1. Il existe des grandeurs physiques dont les valeurs se rapportent à deux points. Lesquelles ?
2. Mentionnez des grandeurs physiques qui ne correspondent pas à la classification du Tab. 3.1.

## 3.2 La force motrice des courants

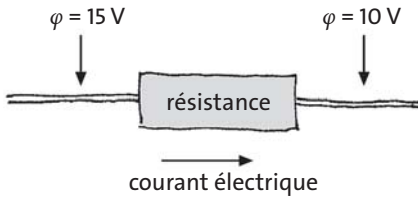
Réunissons encore quelques éléments que nous avons rencontrés dans des contextes très différents.

Chaque grandeur de type substance est associée à un courant et donc à une intensité de courant correspondante. Un courant est généralement ralenti, entravé : il y a une sorte de *frottement*, une *résistance*. Par

## La force motrice des courants

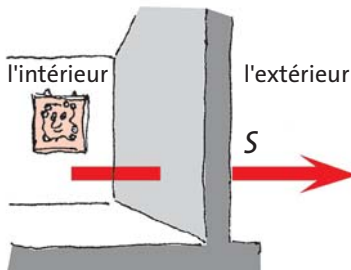
conséquent, si quelque chose est censée circuler, il doit y avoir un entraînement, une force motrice. Jusqu'à présent, nous en avons vu trois exemples.

1. La charge électrique circule à travers un conducteur électrique qui n'est pas parfait. Le courant est ralenti par la résistance du conducteur. Il doit y avoir une « force motrice » pour faire circuler la charge électrique à travers la « résistance » de la Fig. 3.4 : une différence de potentiel électrique. Elle est créée par une batterie ou une autre « pompe à électricité ».



**Fig. 3.4** Une force motrice est nécessaire pour faire passer la charge électrique à travers la résistance : une différence de potentiel électrique.

2. L'entropie s'écoule vers l'extérieur à travers le mur du bâtiment. Le mur du bâtiment est une résistance thermique, c'est-à-dire une résistance pour le courant d'entropie. L'entropie s'écoule parce qu'il y a une force motrice : une différence de température. La tempéra-

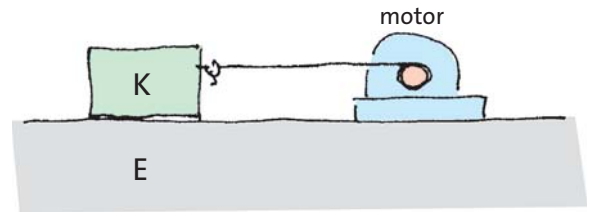


**Fig. 3.5** L'entropie circule à travers la résistance thermique (le mur du bâtiment) parce qu'il y a une force motrice : une différence de température.

ture à l'intérieur de la maison est plus élevée qu'à l'extérieur, Fig. 3.5. Une différence de température peut être générée de deux façons :

- En créant de l'entropie. Là où elle est créée, la température augmente.
- Au moyen d'une pompe à chaleur.

Un courant de quantité de mouvement circule entre les corps qui frottent les uns contre les autres. En raison du frottement, le courant de quantité de mouvement doit surmonter une résistance. La quantité de mouvement ne passera d'un corps à l'autre que si les corps se déplacent avec une vitesse différente, Fig. 3.6. La différence de vitesse est donc la force motrice du courant de quantité de mouvement. La différence de vitesse est générée, par exemple, au moyen d'un moteur.



**Fig. 3.6** Le frottement entre le corps K et la Terre E signifie qu'il existe une résistance de quantité de mouvement entre K et E. Un courant de quantité de mouvement circule à travers cette résistance car il y a une force motrice : une différence de vitesse.

Ces résultats sont résumés dans le Tab. 3.3.

Dans la section précédente, nous avons rassemblé cinq grandeurs de type substance. En plus de la charge électrique, de l'entropie et de la quantité de mouvement, il y avait la masse et l'énergie. Ces règles s'appliquent-elles également à la masse et à l'énergie ?

Nous traiterons cette question dans les sections suivantes. Nous aimerions cependant anticiper la réponse. Pour l'énergie, c'est « non », pour la masse « oui ».

grandeur de type substance	entropie $S$	quantité de mouvement $\vec{p}$	charge électrique $Q$
courant	courant d'entropie $I_S$	courant de quantité de mouvement $\vec{F}$	courant électrique $I$
résistance	résistance thermique	frottement	résistance électrique $R$
force motrice	différence de température $T_2 - T_1$	différence de vitesse $\vec{v}_2 - \vec{v}_1$	différence de potentiel électrique $\varphi_2 - \varphi_1$
« pompe »	pompe à chaleur	moteur	batterie, générateur, cellule photoélectrique

**Tab. 3.3**

### 3.3 Courants d'énergie

Plus tôt, nous avons parlé des grandeurs de type substance « entropie », « quantité de mouvement » « charge électrique » en tant que porteurs d'énergie. C'était parce que le courant de chacune des trois grandeurs physiques est relié au courant d'énergie de la même manière. Cela peut s'exprimer par les trois équations suivantes qui se ressemblent beaucoup :

$$P = T \cdot I_S$$

$$P = \vec{v} \cdot \vec{F}$$

$$P = \varphi \cdot I$$

Les formules nous disent :

- chaque fois qu'il y a un courant d'entropie, il y a aussi un courant d'énergie.
- chaque fois qu'il y a un courant de quantité de mouvement, il y a aussi un courant d'énergie.
- chaque fois qu'il y a un courant électrique, il y a aussi un courant d'énergie.

Souvent, la grandeur porteuse d'énergie circule dans un circuit fermé. Nous avons alors une ligne d'aller-retour et le transfert net d'énergie devient :

$$P = (T_2 - T_1) \cdot I_S \quad (3.1)(a)$$

$$P = (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{F} \quad (3.1)(b)$$

$$P = (\varphi_2 - \varphi_1) \cdot I \quad (3.1)(c)$$

Nous constatons ici qu'il n'y a pas besoin d'une force motrice distincte pour le courant d'énergie. L'énergie circulera toujours dès que l'une des autres grandeurs de type substance circule. L'énergie est toujours emportée par l'une des autres grandeurs de type substance. C'est pourquoi nous avons également fait référence à ces grandeurs en tant que porteurs d'énergie.

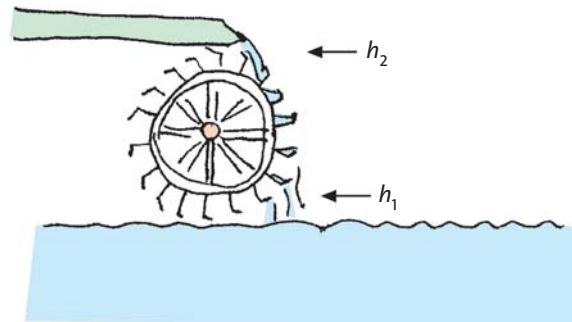
#### Exercices

1. Donnez des exemples de transferts d'énergie qui sont décrits par les équations (3.1)(a), (3.1)(b) et (3.1)(c).

### 3.4 Masse et potentiel gravitationnel

Considérons la roue hydraulique d'un moulin à eau, Fig. 3.7 (la turbine d'une centrale hydroélectrique mo-

derne aurait également été un exemple valable. Toutefois, l'illustration d'une telle centrale n'aurait pas été aussi évidente que celle d'un moulin à eau).



**Fig. 3.7** Roue à eau. Pendant que l'eau descend de l'altitude  $h_2$  à l'altitude  $h_1$ , elle fournit de l'énergie à la roue.

Voici notre problème : quelle quantité d'énergie peut-on tirer de l'eau ? Nous suivons une quantité d'eau de masse  $m$  dans son parcours à travers la roue. Sur son trajet, de l'altitude  $h_2$  à l'altitude  $h_1$ , elle fournit à la roue la quantité d'énergie

$$E = m \cdot g \cdot (h_2 - h_1) \quad (3.2)$$

Cependant, il n'y a pas que cette quantité d'eau qui s'écoule à travers la roue, mais aussi un courant d'eau permanent et donc un courant permanent de masse

$$I_m = \frac{m}{t} \quad (3.3)$$

Et l'eau n'est pas fournie avec une seule quantité d'énergie, mais aussi avec un courant permanent d'énergie

$$P = \frac{E}{t} \quad (3.4)$$

Avec les équations (3.3) et (3.4), l'équation (3.2) devient :

$$P = g \cdot (h_2 - h_1) \cdot I_m \quad (3.5)$$

Enfin, une note sur la dénomination : nous appelons le produit de  $g$  et  $h$  le *potentiel gravitationnel* et nous l'abrégeons avec la lettre grecque  $\psi$  (prononcez « psi »). Nous pouvons donc écrire :

$$\psi = g \cdot h \quad (3.6)$$

Ainsi, l'équation (3.5) devient

$$P = (\psi_2 - \psi_1) \cdot I_m$$

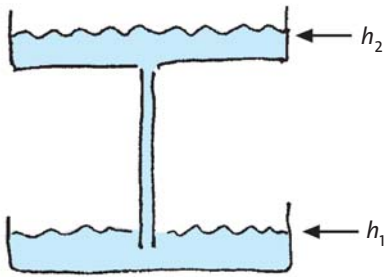
## Masse et potentiel gravitationnel

Il s'agit à nouveau d'une équation du même type que les équations (3.1)(a) à (3.1)(c) de la section précédente.

Nous la comparons à

$$P = (T_2 - T_1) \cdot I_S$$

Ici, la différence  $T_2 - T_1$  était une force motrice pour le courant d'entropie qui circule à travers une résistance thermique. Si l'équation que nous venons de découvrir est du même type, nous pourrions nous attendre à ce que  $\psi_2 - \psi_1$  soit une force motrice pour un courant de masse. Un courant de masse a besoin d'une force motrice s'il est freiné, c'est-à-dire si le tuyau dans lequel il s'écoule contient une résistance. Un tel tuyau est montré sur la Fig. 3.8. Là, la masse s'écoule évidemment du haut vers le bas. S'écoule-t-il ainsi d'un potentiel gravitationnel élevé à un plus faible ? Oui, parce que le potentiel gravitationnel est plus élevé en haut qu'en bas. Plus la différence d'altitude  $h_2 - h_1$  est forte, plus le courant d'énergie est important.



**Fig. 3.8** L'eau s'écoule de l'altitude  $h_2$  à l'altitude  $h_1$ . La différence du potentiel gravitationnel est la force motrice.

Mais que représente l'intensité du champ gravitationnel  $g$  dans l'équation (3.6) ? Si le tuyau de la Fig. 3.8 était situé sur la lune, l'eau s'écoulerait plus lentement et l'entraînement serait plus faible.

La disposition de la Fig. 3.8 semble un peu absurde. En fait, cependant, elle est fondamentalement la même que celle d'une rivière ou un ruisseau tout à fait normal. Une rivière aussi s'écoule d'une altitude plus élevée à une altitude plus faible tout en étant ralentie par le lit de la rivière. Le lit de la rivière est la résistance.

## Exercices

1. Il y a une centrale électrique au barrage d'Iffezheim sur le Rhin. Normalement environ  $900 \text{ m}^3$  d'eau y circulent par seconde. Le barrage a une hauteur de 11 m. Combien de MW peut fournir la centrale électrique ?
2. En montagne, les différences d'altitude qui peuvent être utilisées pour les centrales hydroélectriques, sont beaucoup plus importantes. Un courant d'eau de  $10 \text{ m}^3/\text{s}$  est acheminé par des conduites forcées vers les turbines situées 300 m plus bas. Quelle est le courant d'énergie produit par la centrale électrique ?

## 4 QUANTITÉ DE MATIÈRE ET POTENTIEL CHIMIQUE

Une grandeur physique de type substance n'a pas été mentionnée dans la partie précédente : la quantité de matière. C'est la mesure la plus importante pour une quantité de quelque chose en chimie. Cela ne veut pas dire pour autant qu'elle ne joue pas de rôle en physique. Dans tous les cas, il y a la question de savoir comment elle s'intègre dans le schéma systématique des autres grandeurs de type substance. Nous verrons que la quantité de matière se comporte d'une manière très similaire à l'entropie, la quantité de mouvement, la charge électrique et la masse : il existe également une force motrice pour la quantité de matière. Elle est appelée *potentiel chimique*, son symbole est  $\mu$ .

### 4.1 La quantité de matière

Comme son nom l'indique, la grandeur « quantité de matière » avec le symbole  $n$  mesure la quantité ou le nombre de particules d'une substance chimique. Son unité de mesure est la mole (symbole : *mol*).

Une portion de matière de 1 mol contient  $6,022 \cdot 10^{23}$  de plus petites particules.

Il n'est pas toujours facile de décider quelles sont les plus petites particules de la matière considérée.

Souvent, les molécules sont les plus petites particules. 1 mole d'hydrogène gazeux contient  $6,022 \cdot 10^{23}$  molécules de  $H_2$ . Dans certaines substances chimiques, par exemple dans l'hélium gazeux, les atomes sont les plus petites particules. Une mole d'hélium contient  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes de He. La situation est un peu plus compliquée pour la plupart des substances solides. Un cristal de sel pourrait être considéré comme une unique molécule géante, c'est-à-dire que le cristal serait constitué d'une seule particule « la plus petite ». Dans ce cas, cependant, il est courant de se référer à un ion Na et un ion Cl comme étant la plus petite particule. À proprement parler, cette « unité de formule

NaCl » n'est pas une molécule. Lorsque nous parlerons d'une mole de sel à l'avenir, nous parlerons en fait de  $6,022 \cdot 10^{23}$  de ces unités de formule NaCl.

Au lieu de dire qu'une substance chimique est constituée de particules infimes, on pourrait aussi dire qu'il existe une plus petite portion pour elle, dont la quantité peut être exprimée en mol. Nous désignons la plus petite quantité possible comme *quantité élémentaire*. La règle suivante s'applique :

$$\begin{aligned} 6,022 \cdot 10^{23} \text{ particules} &: 1 \text{ mol} \\ 1 \text{ particule} &: \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \text{ mol} \\ &= 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol} \end{aligned}$$

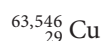
ou encore :

$$\text{quantité élémentaire de matière} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol.}$$

Vous vous rappelez qu'il existe aussi une plus petite grandeur pour la charge électrique : la *charge élémentaire* :

$$\text{charge élémentaire} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Pour mesurer les valeurs de la quantité de matière, nous ne disposons pas d'un compteur simple comme pour la mesure des valeurs de masse. Pour déterminer une quantité de matière, il faut faire un détour : dans le tableau périodique des éléments, la masse d'une mole est indiquée pour chaque élément chimique. Le chiffre en position haute parmi les deux chiffres à gauche du symbole de l'élément décrit la masse par quantité de l'élément, c'est-à-dire le quotient de la masse par la quantité de matière. Attention : la valeur n'est pas exprimée en kg/mol, mais en g/mol. Le cuivre, par exemple, a les valeurs suivantes :



Ainsi, pour le cuivre, on obtient

## Le potentiel chimique

$$m/n = 63,546 \text{ g/mol.}$$

Cela signifie que 1 mole de cuivre pèse 63,546 g, ou en d'autres termes : un morceau de cuivre, dont la quantité de matière est de 1 mole, a une masse de 63,546 g.

Pour déterminer la masse d'une mole d'un composé chimique, nous devons additionner les valeurs  $m/n$  des éléments dont le composé est constitué. Dans le cas où il y a deux, trois, etc. atomes du même type dans un composé, il faut compter les valeurs respectives  $m/n$  deux fois, trois fois, etc.

### Exemple

Quelle est la masse d'une mole de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ?

Pour le fer, le tableau périodique des éléments indique



Et pour l'oxygène :



Donc, la masse d'une mole de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est de

$$m = 2 \cdot 55,847 \text{ g} + 3 \cdot 15,999 \text{ g} \approx 159,7 \text{ g.}$$

Comme pour toute autre grandeur de type substance, il existe un courant, le *courant de matière*  $I_n$ . Il s'agit de

$$I_n = \frac{n}{t}.$$

L'unité de mesure du courant de matière est la mol/s.

### Exercices

1. Quelle est la masse de 1 mole des substances chimiques suivantes ?  
 $\text{H}_2\text{O}$  (eau)  
 $\text{O}_2$  (oxygène)  
 $\text{CO}_2$  (dioxyde de carbone)  
 $\text{Ag}_2\text{S}$  (sulfure d'argent)  
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (nitrate de plomb)  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (sucre de canne)
2. Quelle quantité de sucre est contenue dans 100 g de bonbons ? (Les bonbons sont pratiquement composés à 100 % de sucre de canne).
3. Quelle est la quantité de matière contenue dans 1 l d'eau ?
4. Une bouteille de gaz contient 12 kg de propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Quelle quantité cela représente-t-il en mol ?

## 4.2 Le potentiel chimique

De la même manière qu'une différence de température entraîne un courant d'entropie ou qu'une différence de potentiel électrique entraîne un courant électrique, une différence de potentiel chimique est la force motrice pour un courant de matière. Tout d'abord, nous aimerions avoir une idée de cette nouvelle grandeur physique.

Nous considérons deux points A et B. Entre A et B, il ne devrait y avoir

- aucune différence de température,
- aucune différence de potentiel électrique,
- aucune différence de vitesse et
- aucune différence de potentiel gravitationnel.

Par conséquent, toutes ces forces motrices sont nulles. Nous pouvons supposer qu'aucun courant ne circulera non plus de A à B. Si nous devions découvrir qu'il y a quelque chose qui circule de A à B, cela signifierait qu'il doit y avoir une force motrice que nous n'avons pas encore mentionnée. En fait, il existe d'innombrables situations dans lesquelles il existe un courant alors qu'aucune des quatre forces motrices citées n'existe. En voici quelques exemples :

Si un morceau de biscotte est conservé avec du pain frais dans la boîte à pain, la biscotte deviendra molle et flexible après un certain temps. Elle absorbe l'eau du pain. L'eau est passée du pain (A) à la biscotte (B).

Une orange est épluchée. Au bout de quelques instants, toute la pièce sent l'orange. Les substances aromatiques se sont « répandues ».

Les substances aromatiques du café fraîchement moulu se dissipent, tout comme les solvants de la colle ou l'eau de l'encre peu après l'écriture.

Dans tous ces cas, le transfert d'une substance chimique a été conduit par une différence de potentiel chimique.

Une différence du potentiel chimique agit comme une force motrice pour l'écoulement d'une substance.

## 4.3 De quoi dépend le potentiel chimique

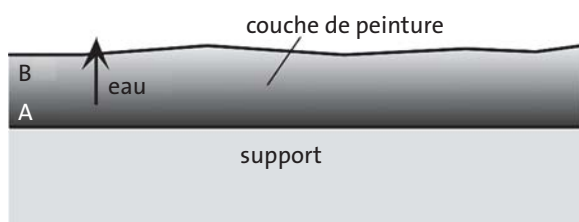
Si nous devions prédire si une substance chimique s'écoule ou se déplace, nous devrions savoir de quels facteurs dépend le potentiel chimique. Rappelez-vous : dans le cas du potentiel gravitationnel  $\psi$  c'était facile

— tant que l'accélération gravitationnelle est constante,  $\psi$  dépend seulement de l'altitude.

Nous devons nous attendre à ce que les choses soient plus compliquées lorsqu'il s'agit du potentiel chimique. Nous essayons de trouver de quoi dépend  $\mu$ , uniquement à partir du bon sens. Ce n'est qu'ensuite que nous aborderons des relations quantitatives.

### Dépendance par rapport à la concentration

Une dépendance est évidente : nous regardons une couche de peinture qui est sur le point de sécher, Fig. 4.1.



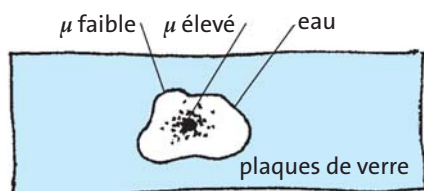
**Fig. 4.1** Vue fortement agrandie d'une couche de peinture. Le solvant eau diffuse de A à B tant que la concentration d'eau est plus élevée en A qu'en B.

Le solvant — supposons que c'est de l'eau — se déplace du bas vers le haut, de A vers B. Le terme technique pour ce processus est la *diffusion*. Nous pouvons dire que l'eau diffuse de A vers B. Mais comment l'eau sait-elle dans quelle direction elle doit diffuser ? En quoi les positions A et B diffèrent-elles ? Elles diffèrent dans la concentration de l'eau. Par concentration  $c$ , nous entendons le rapport entre la quantité de matière  $n$  par rapport au volume  $V$ .

$$c = \frac{n}{V}$$

Tant que la concentration de l'eau en A est supérieure à celle en B, elle diffuse de A vers B. On peut donc en conclure :

Le potentiel chimique croît avec une concentration croissante.



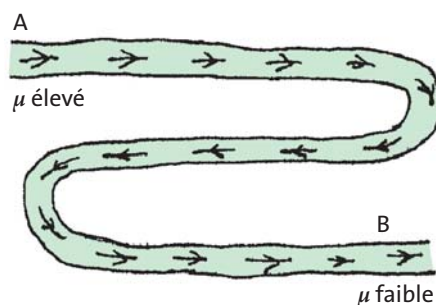
**Fig. 4.2** Les ions permanganate diffusent à partir du cristal de  $\text{KMnO}_4$  vers l'extérieur.

Dans la plupart des cas, nous ne remarquons un processus de diffusion que de manière indirecte — quelque chose sèche lentement, une odeur se répand. Mais la diffusion peut également être observée. La Fig. 4.2 montre une expérience très facile à réaliser.

Quelques gouttes d'eau sont déposées sur une plaque de verre. Un petit cristal de permanganate de potassium, un sel de couleur violet profond, est mis dans l'eau. Une deuxième plaque de verre est pressée sur l'eau avec le cristal. Le résultat peut être observé par projection : à partir du petit cristal, les ions de permanganate diffusent vers l'extérieur. La deuxième plaque de verre est nécessaire pour éviter la convection, c'est-à-dire un écoulement d'eau.

### Dépendance à la pression

La dépendance à la pression est tout aussi évidente. La Fig. 4.3 montre la section d'un tuyau dans lequel l'air circule du haut à gauche (A) vers le bas à droite (B).



**Fig. 4.3** L'air circule de A (haute pression) vers B (basse pression). Nous concluons que le potentiel chimique augmente avec la pression.

Les quatre forces motrices mentionnées dans la section précédente sont à considérer. Plus tôt, nous aurions dit que la différence de pression est la force motrice. Cette affirmation n'est certainement pas fautive, mais nous pouvons également tirer la conclusion suivante :

1. Lorsqu'une substance chimique s'écoule, il doit y avoir une différence de potentiel chimique.
2. La différence de potentiel chimique dépend de la pression.

Le potentiel chimique est plus élevé lorsque la pression est également plus élevée. Cette affirmation n'est en fait pas différente de celle qui dit que le potentiel chimique augmente avec la concentration, parce que nous pouvons conclure de l'équation des gaz parfaits que la concentration  $n/V$  (dans le cas d'une température constante) est proportionnelle à la pression :



## De quoi dépend le potentiel chimique

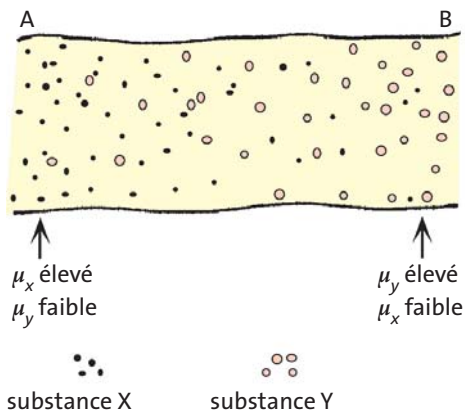
$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

Le potentiel chimique croît avec l'augmentation de la pression.

Pour l'instant, il semble que le potentiel chimique ne soit pas vraiment tout à fait nécessaire. On pourrait simplement dire qu'une différence de concentration est la force motrice pour le flux de matière. Cependant, nous verrons plus tard qu'il y a des situations dans lesquelles l'écoulement de matière se déplace de la concentration faible à la concentration élevée. Cela signifie que la concentration ne peut pas être la bonne mesure de la force motrice.

### Dépendance à l'égard de la nature de la substance chimique

Pour le potentiel gravitationnel, nous pourrions dire que le potentiel est élevé en un point et faible en un autre — quelle que soit la substance chimique qui se trouve aux deux points : eau, roche ou air. Ceci ne s'applique pas au potentiel chimique : en un même point, le potentiel chimique d'une substance peut être élevé et celui d'une autre substance faible. C'est ainsi que deux substances différentes peuvent diffuser dans des directions opposées, Fig. 4.4.



**Fig. 4.4** La substance chimique X diffuse de A à B, la substance chimique Y de B à A. Le potentiel chimique a différentes valeurs pour les différentes substances chimiques.

Nous en concluons donc :

Le potentiel chimique dépend de la nature de la substance.

### Dépendance à la phase de la substance chimique

Vous avez également observé cette dépendance très souvent, même à des moments où vous ne connaissiez rien au potentiel chimique. L'eau disparaît du tableau noir fraîchement nettoyé après quelques minutes — elle s'évapore. Nous en concluons que le potentiel chimique de la phase gazeuse est inférieur à celui de la phase liquide, Fig. 4.5. Cependant, l'inverse pourrait également être le cas. Si la concentration de l'eau dans l'air est suffisamment élevée, le potentiel chimique de la vapeur peut devenir plus élevé que celui de l'eau liquide. Par conséquent, la vapeur se condense.



**Fig. 4.5** Le tableau noir sèche. L'eau s'évapore car son potentiel chimique dans la phase liquide est plus élevé que dans la phase gazeuse.

C'est un exemple de processus dans lequel une différence de potentiel chimique conduit le flux de matière de la faible à la forte concentration.

Parfois, l'eau liquide gèle, et parfois la glace fond. Dans le premier cas, le potentiel chimique de l'eau liquide est plus élevé que celui de l'eau solide ; dans le second cas, le potentiel chimique de la glace est plus élevé que celui de l'eau liquide. Par conséquent, l'eau passe toujours dans l'état physique dans lequel le potentiel chimique a la valeur la plus faible. Outre la phase solide, la phase liquide et la phase gazeuse, il existe d'innombrables autres *phases*. Il existe, par exemple, des substances solides présentant une grande variété de structures cristallines. Le potentiel chimique a une valeur différente pour chacune de ces phases.

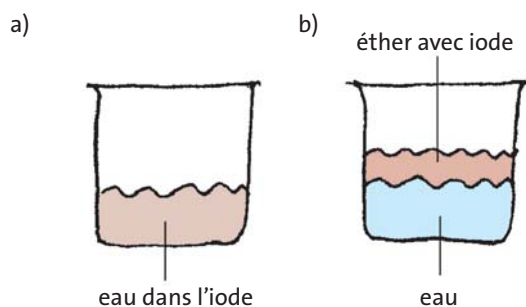
Le potentiel chimique dépend de la phase.

### Dépendance à l'égard du matériau environnant

Cette dépendance n'est pas aussi évidente que celles discutées jusqu'à présent. Il est utile de distinguer les deux cas suivants :

1. Dépendance du potentiel chimique de la substance dissoute à la nature du solvant

Nous dissolvons de l'iode dans de l'eau, Fig. 4.6. La solution a une couleur brune. Maintenant, nous versons avec précaution de l'éther sur l'eau, nous remuons pour mélanger l'eau avec l'éther et attendons. L'éther revient à sa position au-dessus de la surface de l'eau. Cependant, l'eau est devenue claire et l'éther est brun. L'iode s'est déplacé de l'eau vers l'éther pendant le processus d'agitation. Nous en concluons que le potentiel chimique de l'iode est plus faible dans l'environnement de l'éther que dans l'environnement de l'eau.



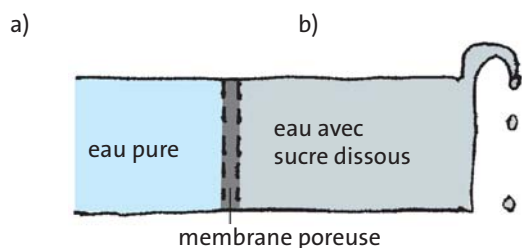
**Fig. 4.6** (a) L'eau est brune à cause de l'iode dissous. (b) La plus grande partie de l'iode s'est déplacée vers l'éther car son potentiel chimique y est plus faible que dans l'eau.

Le potentiel chimique dépend du matériau environnant.

Cet effet est souvent mis à profit. Par exemple, le gel de silice peut être utilisé pour sécher l'air. Le gel de silice absorbe l'eau de l'air car le potentiel chimique de l'eau dans le gel de silice est inférieur à celui dans l'air.

2. Dépendance du potentiel chimique du solvant à la concentration de la substance dissoute

Un récipient en verre est divisé en deux compartiments au moyen d'une paroi poreuse. La paroi est perméable à l'eau, mais pas aux molécules de sucre car ces



**Fig. 4.7** L'eau pure (à gauche) a un potentiel chimique plus élevé que l'eau avec le sucre dissous (à droite). Elle s'écoule à travers la paroi poreuse vers la droite.

dernières sont plus grandes que les pores, Fig. 4.7. À gauche de la paroi, il y a de l'eau pure ; à droite, il y a de l'eau avec du sucre dissous.

On observe que l'eau pénètre la paroi poreuse, elle s'écoule de la gauche vers la droite. La force motrice pour cet écoulement doit être une différence de potentiel chimique. Nous concluons que le potentiel chimique de l'eau pure est plus élevé que celui de l'eau dans laquelle le sucre est dissous. Nous avons déjà vu qu'une différence de potentiel chimique conduit à un équilibre de concentration. C'est également le cas ici, comme nous pouvons le voir, bien que ce qui s'écoule n'est pas la substance dissoute mais le solvant.

La différence de potentiel dans ce cas ne dépend que de la différence entre les concentrations des substances dissoutes à droite et à gauche de la paroi. Elle ne dépend ni de la nature du solvant, ni de la nature de la substance dissoute.

De telles parois, qui ne sont perméables que pour certaines substances, jouent un rôle important dans les systèmes biologiques.

Comme la paroi poreuse présente une forte résistance à l'écoulement de la substance chimique, le processus est assez lent. Cependant, cela ne le rend pas moins important.

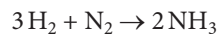
### Dépendance à la température

Enfin, nous devons mentionner que le potentiel chimique dépend également de la température. L'examen de cette dépendance est plus compliqué que les dépendances que nous avons vues jusqu'à présent, car — dès que nous avons des différences de température — il y a aussi une force motrice thermique en plus de la force motrice chimique, et il n'est pas facile de faire la différence entre ces deux forces motrices. Nous reviendrons plus tard sur la dépendance de  $\mu$  à la température.

### Chemical reactions

Une réaction chimique est également entraînée par une différence de potentiel chimique.

Nous examinons la réaction



Le potentiel chimique a une valeur bien définie pour chacun des deux côtés de l'équation chimique. Comme le potentiel chimique de  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2$  est plus élevé que celui de  $2 \text{NH}_3$ , la réaction se déroule de gauche à droite. Si le potentiel chimique était plus élevé sur le côté droit, la réaction se déroulerait de droite à gauche. Si les côtés gauche et droit ont le même potentiel, aucune réaction n'a lieu, c'est-à-dire qu'il y a équilibre

## La quantité de matière en tant que porteur d'énergie

chimique. Cependant, nous ne discuterons pas de la manière de gérer de telles réactions.

Nous avons maintenant vu une série de processus dans lesquels le potentiel chimique fonctionne comme une force motrice. Cependant, nous devons encore comprendre comment déterminer les valeurs du potentiel chimique. De plus, nous n'avons pas encore vu d'équation dans laquelle le potentiel chimique apparaît. Vous obtiendrez les informations manquantes dans la section suivante.

Une différence de potentiel chimique agit comme une force motrice pour les changements de phase et les réactions chimiques.

### Exercice

1. Donnez des exemples de flux de substances qui sont causés par une différence de potentiel chimique.

## 4.4 La quantité de matière en tant que porteur d'énergie

Les substances chimiques transportent de l'énergie, indépendamment du fait qu'elles se trouvent dans le champ gravitationnel, qu'elles soient chaudes ou froides, ou qu'elles soient chargées électriquement ou non. Une substance chimique transporte de l'énergie parce qu'il s'agit d'une substance chimique particulière, c'est-à-dire que des substances chimiques différentes transportent différentes quantités d'énergie. Pour la mesurer, nous avons introduit la *quantité de matière*. Par conséquent, nous pouvons dire :

La quantité de matière est un porteur d'énergie.

Une mole d'une substance chimique peut transporter plus ou moins d'énergie. Le courant d'énergie et le courant de matière sont donc liés par un facteur de proportionnalité différent pour chaque substance chimique et dont la valeur dépend aussi de l'état de la substance chimique. Ce facteur de proportionnalité est la grandeur physique que nous venons d'étudier, le potentiel chimique. Par conséquent, nous pouvons dire :

$$P = \mu \cdot I_n$$

En d'autres termes : si de la matière circule dans un tuyau, il y a également un courant d'énergie.

(Le flux de matière s'accompagne généralement d'un courant d'entropie et parfois d'un courant de charge électrique, etc. Par conséquent, il y a encore d'autres contributions au courant total d'énergie).

S'il existe une ligne aller-retour, nous avons :

$$P = (\mu_2 - \mu_1) \cdot I_n \quad (4.1)$$

où  $\mu_2$  est le potentiel chimique de la ligne d'aller et  $\mu_1$  celui de la ligne de retour.

Nous n'avons pas encore défini le potentiel chimique dans la section précédente. En fait, l'équation (4.1) peut être considérée comme l'équation de définition du potentiel chimique. Elle nous aidera également à calculer la relation entre le potentiel chimique et la pression.

À partir de l'équation (4.1), nous obtenons l'unité de mesure du potentiel chimique : Joule par mole = J/mol, pour laquelle nous utilisons un acronyme : Gibbs (G). Josiah Williard Gibbs (1839 – 1903) est l'inventeur du potentiel chimique. Comme pour le potentiel électrique, nous pouvons définir le point zéro du potentiel chimique de manière arbitraire. Ainsi, nous devons garder à l'esprit que le potentiel chimique dépend de la phase de la substance.

Nous le définissons :

$$\mu = 0 \text{ G} \quad \text{pour la phase la plus stable} \\ \text{à } \vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C et } p = 1 \text{ bar}$$

La phase la plus stable est celle pour laquelle le potentiel chimique est le plus faible.

## 4.5 La relation entre le potentiel chimique et la pression

Nous allons établir cette relation en examinant une machine à air comprimé, Fig. 4.8 — une sorte de moteur qui peut être utilisé pour entraîner quelque chose. Une machine à air comprimé est très similaire à un moteur à vapeur à piston. Au lieu d'avoir une entrée et une sortie pour la vapeur, elle a une entrée et une sortie pour l'air. À l'entrée, l'air entre à haute pression, c'est ce qu'on appelle l'air comprimé, et de l'air détendu, c'est-à-dire de l'air à basse pression, quitte la machine à la sortie. Les entraînements à air comprimé sont utilisés dans de nombreuses machines de construction. L'air ne doit pas nécessairement générer un mouvement rotatif, il peut aussi s'agir d'un mouvement de va-et-vient. Un exemple que vous connaissez certainement est le marteau pneumatique.

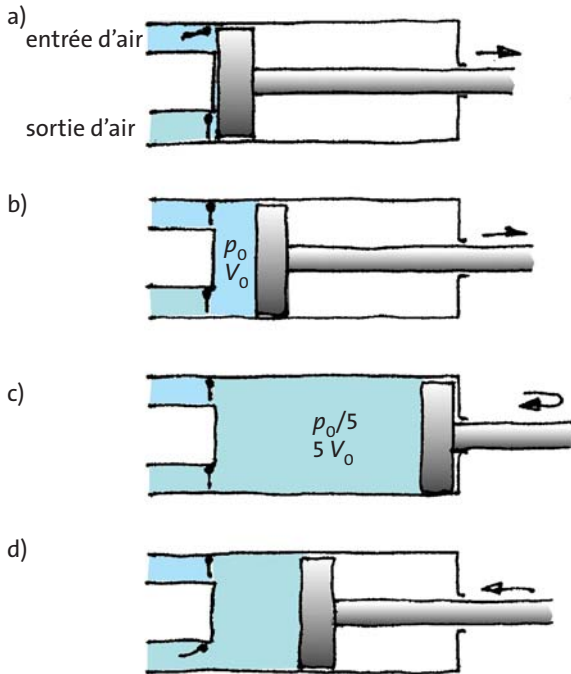


Fig. 4.8 Machine à air comprimé

Nous souhaitons maintenant expliquer le mode de fonctionnement de la machine de la Fig. 4.8. Nous commençons par l'état dans lequel le piston est situé à l'extrême gauche, Fig. 4.8a. La sortie d'air est fermée, l'entrée d'air est ouverte. L'air comprimé pousse le piston un peu vers la droite. Dès qu'il a fait un cinquième du chemin, l'entrée d'air est fermée, Fig. 4.8b. Cependant, le piston continue de se déplacer tandis que l'air se dilate. Le volume de l'air comprimé est multiplié par cinq, la pression est réduite à un cinquième, Fig. 4.8c. Nous supposons que l'équilibre thermique avec les parois du cylindre est aussi bon que pour empêcher une réduction de la température. Ensuite, la soupape d'échappement s'ouvre et l'air est expulsé, Fig. 4.8d. Le processus peut recommencer.

Nous avons examiné une machine dans laquelle l'air est détendu à un cinquième, par exemple, de 5 bars à 1 bar. Bien entendu, la position des vannes pourrait également être disposée de manière à ce que l'air ne se dilate que de la moitié ou du vingtième de la valeur initiale. En pratique, l'air est généralement détendu pour atteindre la pression ambiante. Dans ce cas, la quantité maximale d'énergie disponible est extraite.

L'air à l'entrée de la machine a une pression élevée et donc un potentiel chimique élevé ; l'air à la sortie a une faible pression, c'est-à-dire un faible potentiel chimique. Dans ce qui suit, nous allons examiner la relation entre ces deux grandeurs physiques.

Nous supposons que nous avons à notre disposition plusieurs machines à air comprimé. Elles ont toutes la même structure, c'est-à-dire la même taille et elles détendent toutes l'air à la moitié de sa pression. Cela signifie qu'un litre d'air à 20 bars est détendu à deux litres à 10 bars, ou qu'un litre d'air à 2 bars est détendu à deux litres à 1 bar.

Supposons maintenant que nous ayons une source d'air comprimé pour fournir de l'air avec une pression de 8 bars. Nous aimerions tirer le meilleur parti de cet air comprimé. Il faut donc le faire passer de 8 à 1 bar. (Nous ne pouvons pas le détendre davantage car la pression ambiante est de 1 bar). Que pouvons-nous faire ? Rappelez-vous que nous n'avons que des machines qui assurent une expansion à la moitié de la pression. Nous procéderons donc à la détente en plusieurs étapes, Fig. 4.9.

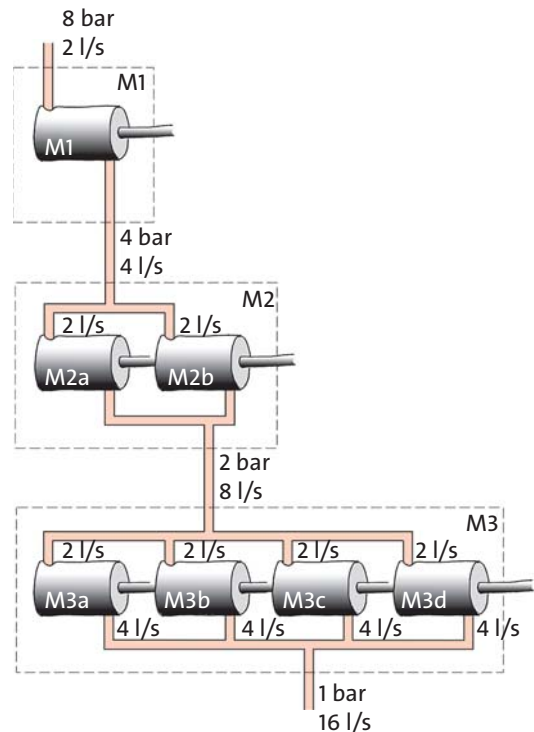


Fig. 4.9 Chaque fois que l'air est détendu à la moitié de sa pression, il libère la même quantité d'énergie.

La première étape est simple : de l'air à 8 bars est conduit dans une des machines — nous l'appelons M1. À la sortie de M1, l'air a une pression de 4 bars. Il peut donc encore être utilisé pour alimenter d'autres machines à air comprimé. Mais nous ne pouvons pas simplement construire une autre machine derrière la première car le volume d'air a doublé dans M1. Alors que

## La relation entre le potentiel chimique et la pression

2 litres d'air entrent dans M1 par seconde, 4 l/s en sortent. Si les machines suivantes doivent fonctionner aussi rapidement que la première, nous devons connecter deux machines M2a et M2b en parallèle. Alors, le courant d'air de M1 se propage vers M2a et M2b, chacune d'elles recevant alors 2 l/s. Nous imaginons que M2a et M2b soient une seule machine M2, comme l'indique le cadre en pointillés de la Fig. 4.9.

Vous voyez ce qui se passe ensuite. L'air à la sortie de M2 a une pression de 2 bars. Nous pouvons à nouveau le détendre. Cette fois, nous devons connecter quatre machines, M3a à M3d, en parallèle. L'ensemble des quatre machines est appelé M3.

Nous demandons maintenant quelle quantité d'énergie est fournie par les machines ; plus précisément : quelle est la quantité d'énergie fournie par M1 par rapport à M2 et M3 ?

Nous comparons d'abord l'énergie fournie par M1 avec l'énergie fournie par M2a. Le courant d'énergie qu'une machine libère par la tige du piston est calculé selon la formule suivante

$$P = v \cdot F$$

Nous savons maintenant que

$$F = p \cdot A$$

(A = surface du piston, p = pression).

Ainsi

$$P = v \cdot p \cdot A$$

Dans les positions respectives du piston, la pression dans M2a est toujours exactement la moitié de celle de M1. Par conséquent, le courant d'énergie fourni M2a est la moitié de celui de M1 (car v et A sont égaux pour les deux machines).

M2a et M2b fournissent donc ensemble la même quantité d'énergie que M1. Cela signifie que M2 fournit autant d'énergie que M1 :

$$P_1 = P_2$$

Nous concluons de la comparaison respective de M2 et M3 que M2 et M3 fournissent également des quantités égales d'énergie. Nous avons donc :

$$P_1 = P_2 = P_3$$

Lors de la détente de 8 bars à 4 bars, l'air fournit autant d'énergie que lors de la détente de 4 à 2 bars ou de

2 bars à 1 bar. Ce résultat est important. Il permet de tirer une conclusion sur la valeur du potentiel chimique.

Chaque fois qu'un gaz est détendu à la moitié de sa pression initiale à une température constante, il fournit la même quantité d'énergie.

On se souvient de l'équation (4.1) :

$$P = (\mu_2 - \mu_1) \cdot I_n$$

Puisque le même courant de matière  $I_n$  s'écoule à travers les trois machines M1, M2 et M3, il doit y avoir la même différence de potentiel chimique entre l'entrée et la sortie des trois machines.

En supposant que le potentiel chimique à la sortie de M3, c'est-à-dire pour l'air à 1 bar, est de 0 kG, et que le potentiel chimique pour l'air à 2 bars est de 1,5 kG, nous savons que le potentiel chimique pour l'air à 4 bars doit être de 3,0 kG, et celui à 8 bars doit être de 4,5 kG, Tab. 4.1.

p en bar	μ en kG
1	0
2	1,5
4	3
8	4,5

Tab. 4.1

Chaque fois que la pression d'un gaz augmente d'un même *facteur* multiplicatif, le potentiel chimique augmente d'un même terme de *somme*.

C'est notre résultat. Cependant, il est encore formulé d'une manière inhabituelle. Normalement, il devrait être formulé mathématiquement. Quel type de fonction est  $\mu(p)$  ?

La Fig. 4.10 montre  $\mu$  en fonction de p. Il s'agit du graphe de la fonction logarithme. Nous avons donc découvert que le potentiel chimique est proportionnel au logarithme de la pression.

En déduisant ce résultat, nous n'avons pas prêté attention aux autres facteurs de la relation  $\mu-p$ . Cela aurait rendu l'argumentation plus compliquée. Par conséquent, nous indiquons simplement le résultat complet

$$\mu(p) - \mu(p_0) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4.2)$$

A gauche, il y a la différence des potentiels chimiques dans deux états avec les pressions p et p<sub>0</sub>. A droite, on

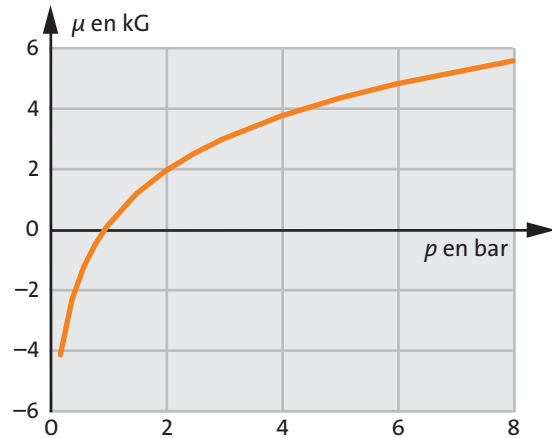


Fig. 4.10 Le potentiel chimique d'un gaz est proportionnel au logarithme de la pression.

trouve le logarithme du quotient des deux pressions. Devant, il y a la constante des gaz parfaits  $R$  et la température, toutes deux en tant que facteurs. Rappelons que l'équation est valable pour une température constante : la température dans les états  $p$  et  $p_0$  doit être égale.

Nous aimerions avoir une idée du fonctionnement de cette formule :

1. Dans un premier temps, nous insérons  $p = p_0$ , c'est-à-dire que l'état initial et l'état final sont identiques. Nous avons alors sur le côté droit de l'équation (4.2)

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \ln 1 = 0$$

A gauche, nous avons

$$\mu(p_0) - \mu(p_0) = 0,$$

comme attendu.

2. Maintenant nous regardons la différence des potentiels chimiques de deux gaz dont l'un a une pression de 100 bars et l'autre de 50 bars :

$$\mu(100 \text{ bar}) - \mu(50 \text{ bar}) = R \cdot T \cdot \ln 2$$

Et maintenant la différence entre deux gaz à 2 bars et 1 bar :

$$\mu(2 \text{ bar}) - \mu(1 \text{ bar}) = R \cdot T \cdot \ln 2$$

Le résultat est donc le même. La différence de potentiel chimique pour deux états est par conséquent toujours la même si le quotient des pressions des états est égal.

La formule exprime correctement ce que nous avons déjà découvert à l'aide des machines à air comprimé.

3. Nous aurons souvent affaire à des processus qui fonctionnent à une température normale. Il est donc utile de mémoriser le facteur devant le logarithme pour ce cas :

$$R \cdot T = 8,3144 \text{ Ct/mol} \cdot 298 \text{ K} = 2477,7 \text{ G}$$

ou

$$R \cdot T \approx 2,5 \text{ kG}$$

4. Nous avons déjà déduit de l'équation des gaz parfaits que la pression et la concentration sont proportionnelles l'une à l'autre. Par conséquent,

$$p = R \cdot T \cdot c$$

Pour un processus, dans lequel la pression passe de  $p$  to  $p_0$  mais où la température reste constante, le quotient est de

$$\frac{p}{p_0} = \frac{R \cdot T \cdot c}{R \cdot T \cdot c_0} = \frac{c}{c_0}$$

Cela signifie que nous pouvons remplacer  $p/p_0$  dans l'équation (4.2) par  $c/c_0$  :

$$\mu(c) - \mu(c_0) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (4.3)$$

Cette équation ne s'applique pas seulement aux gaz, mais aussi aux substances dissoutes.

Nous résumons :

Le potentiel chimique des gaz et des substances dissoutes est proportionnel au logarithme de la concentration.

### Exercices

1. Dans deux cylindres en acier, il y a de l'hélium gazeux à 60 bars et à 110 bars. Calculez la différence des potentiels chimiques.
2. Les composants d'un mélange de gaz n'influencent pas mutuellement leurs potentiels chimiques. Cela signifie que l'oxygène pur a le même potentiel chimique que l'oxygène mélangé à de l'azote, tant que sa concentration est la même. Calculez le potentiel chimique de l'oxygène et de l'azote dans l'air normal.
3. Un récipient est relié à une pompe à vide. Ensuite, la pompe est mise en marche. Qu'arrivera-t-il à la pression et au potentiel chimique si la pompe fonctionne de plus en plus longtemps ?

## Résistance chimique

### Exercices

- Quelques gouttes d'alcool sont introduites dans un récipient rempli d'eau. Décrivez quantitativement ce que l'alcool (a) fera au début et (b) quelque temps après s'être répandu dans l'eau. Quel type de processus a lieu ?
- Le potentiel chimique du  $\text{CO}_2$  qui est dissous dans l'eau est de 8,36 kG pour une solution d'une mole.
  - Pour quelle concentration le potentiel chimique sera-t-il de 0 kG ?
  - Une bouteille d'eau minérale, qui n'a pas encore été ouverte, contient du  $\text{CO}_2$  à une pression de 1,5 bar dans le petit espace rempli de gaz situé au-dessus de la surface de l'eau. Quelle est la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'eau minérale ?
- Dans une bouteille, il y a de l'eau et — au-dessus de la surface de l'eau — du  $\text{CO}_2$  à une pression de 2 bars. Le  $\text{CO}_2$  s'est dissous dans l'eau de sorte qu'il y a un équilibre chimique entre le  $\text{CO}_2$  dans l'eau et à l'extérieur. La pression du  $\text{CO}_2$  est maintenant portée à 6 bars. De quel facteur la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'eau va-t-elle augmenter ?

## 4.6 Résistance chimique

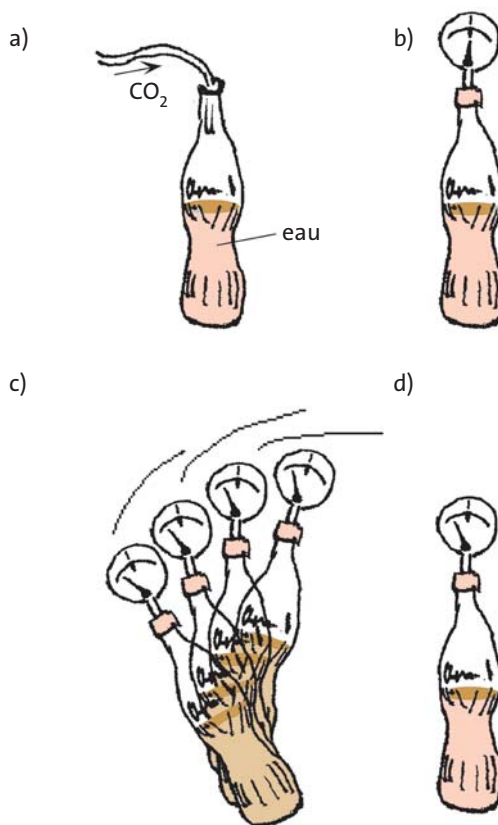
Une différence de potentiel chimique entraîne un écoulement, un flux de matière. Le flux de la substance chimique tente de réduire la différence de potentiel. L'intensité du flux peut être élevée, mais elle peut aussi être faible ou très faible.

Cela est similaire à un courant d'entropie, qui est entraîné par une différence de température, ou à un courant électrique, qui est causé par une différence de potentiel électrique : l'écoulement de matière est également entravé, il y a une résistance « chimique ». Plus cette résistance est faible, plus l'équilibre chimique est atteint rapidement.

Un processus de diffusion, tel que celui illustré à la Fig. 4.2, se déroule très lentement ; la résistance chimique est élevée. Plus tard, nous nous pencherons sur les transitions de phase, à savoir les transitions entre les états solide, liquide et gazeux. Pour elles, la résistance est très faible.

Pour avoir une idée de ces résistances, nous faisons des expériences avec de l'eau et du dioxyde de carbone, Fig. 4.11.

La moitié d'une bouteille est remplie d'eau du robinet. L'autre moitié est remplie avec du  $\text{CO}_2$ . Si le  $\text{CO}_2$  peut simplement s'écouler, il aura la même pression que l'air ambiant, c'est-à-dire 1 bar. Ensuite, nous fermons soigneusement la bouteille puis nous la rouvrons. Rien ne se passe, comme on pouvait s'y attendre. Nous la refermons, la secouons fortement et la rou-



**Fig. 4.11** (a) Dans la moitié inférieure de la bouteille, il y a de l'eau du robinet ; la moitié supérieure est remplie de  $\text{CO}_2$ . (b) La pression du  $\text{CO}_2$  est de 1 bar. (c) Si l'on secoue la bouteille, un équilibre chimique s'établit : le  $\text{CO}_2$  se dissout. (d) La pression de  $\text{CO}_2$  a diminué.

vrons. Nous pouvons entendre un sifflement clair. Si un manomètre était fixé sur le bouchon, nous pourrions encore mieux observer le processus.

Nos secousses ont créé un vide dans la bouteille ; le  $\text{CO}_2$  s'est dissous dans l'eau. En d'autres termes, l'équilibre chimique s'est établi entre le  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau et le  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse. Au cours du processus, le  $\text{CO}_2$  de la phase gazeuse s'est dissous. La résistance de ce processus est cependant très élevée. Elle a été réduite par l'agitation.

### Exercice

- La moitié du contenu est versé hors (ou bu) d'une bouteille d'eau minérale. La bouteille est fermée, secouée et rouverte. Que se passe-t-il ? Expliquez et faites une analyse de l'équilibre chimique.

## 5 TRANSITIONS DE PHASE

### 5.1 Qu'est-ce qu'une phase ?

Nous avons déjà utilisé ce terme. Il s'agit d'une généralisation de l'expression « état physique » ou « état d'agrégation ». Ainsi, nous nous référons à la phase solide, liquide ou gazeuse d'une substance.

Dans de nombreux cas, il n'y a pas de transition continue entre deux phases. Cela est évident, par exemple, pour la transition de l'eau solide à l'eau liquide. La glace est dure, l'eau liquide non. Et il n'y a pas d'eau avec une dureté intermédiaire. L'eau qui bout passe de la phase liquide à la phase gazeuse. La masse volumique change fortement au cours du processus — la masse volumique de l'eau liquide est de 1 kg/litre, celle de la vapeur est de 0,78 g/litre.

Cependant, il existe de nombreuses substances pour lesquelles la transition de phase est continue. Si du verre est chauffé, il passe en douceur de l'état solide à l'état liquide. Lorsqu'on le chauffe, il est d'abord plutôt visqueux, mais ensuite il devient de plus en plus fluide.

La transition de la phase liquide à la phase gazeuse peut également être continue. C'est le cas lorsque la pression est très élevée.

Les transitions de phase les plus intéressantes sont toutefois celles qui sont discontinues. Nous aimerions les traiter exclusivement dans la suite. Une telle transition de phase est fondamentalement la même chose que ce que nous avons appelé une *réaction chimique*. C'est le cas le plus simple d'une

réaction : une substance A est transformée en une substance B, par exemple de la glace (A) en eau liquide (B).

Note sur la formulation : la phase gazeuse est également appelée *vapeur*. Ainsi, la vapeur est de l'eau sous forme gazeuse. Il existe également des termes bien définis pour les transitions entre les phases :

- solide → liquide : fusion
- liquide → solide : solidification
- liquide → gaz : vaporisation
- gaz → liquide : condensation.

Il n'y a pas que l'eau qui apparaît sous différentes phases, mais également d'autres substances. Vous savez certainement que les métaux peuvent être fondus. Mais ils peuvent aussi être vaporisés. Tous les matériaux qui sont gazeux à l'état normal peuvent être liquéfiés et amenés en une phase solide.

L'état solide, l'état liquide et l'état gazeux sont les trois phases les plus connues pour les substances. Il existe cependant de nombreuses autres phases, par exemple tous les matériaux solides apparaissent également sous forme de plusieurs structures cristallines différentes qui sont également appelées différentes phases de l'élément respectif. Le carbone en est un exemple. Une phase solide est le graphite, l'autre le diamant.



## La force motrice pour les transitions de phase

Lorsqu'un matériau solide est dissous dans un liquide, il passe à une autre phase : de la phase solide à la phase dissoute.

De plus, la transition vers la phase supraconductrice est abrupte. On parle donc de la phase conductrice normale et de la phase supraconductrice. En dehors de cela, il existe d'innombrables phases dans lesquelles les substances ont des propriétés magnétiques différentes.

## 5.2 La force motrice pour les transitions de phase

Pourquoi l'eau se vaporise-t-elle ? Parfois, elle se vaporise, mais dans d'autres cas, elle se condense. Pourquoi ?

Nous sommes déjà habitués à formuler de telles questions d'une manière différente. Quelle est la force motrice pour un tel processus ?

Dans notre cas particulier, nous connaissons déjà la réponse : une différence de potentiel chimique. Si le potentiel chimique de la substance dans la phase gazeuse est plus élevé que dans la phase liquide, la substance va se condenser ; si le potentiel chimique dans la phase liquide est plus élevé, la substance va se vaporiser. Si les potentiels sont égaux, il ne se passera rien, il y a *équilibre chimique*.

$\mu_{\text{gaz}} > \mu_{\text{liquide}}$	La substance se condense.
$\mu_{\text{gaz}} < \mu_{\text{liquide}}$	La substance se vaporise.
$\mu_{\text{gaz}} = \mu_{\text{liquide}}$	Équilibre chimique.

Il en va de même pour toutes les autres transitions de phase.

Le Tab. 5.1 présente la liste de potentiels chimiques pour les différentes phases de quelques corps à 25 °C.

Comme le potentiel chimique dépend de la température et de la pression, un changement de température ou de pression peut entraîner un changement de phase.

### Transition de phase au moyen d'un changement de température

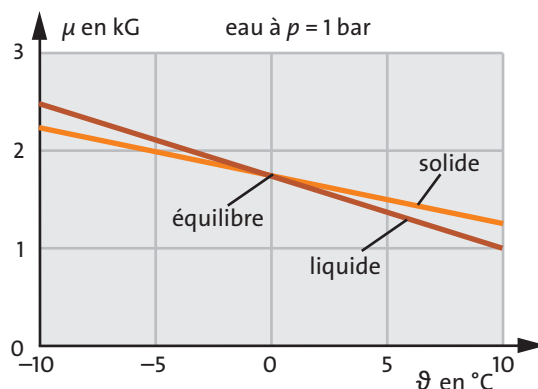
L'eau liquide, qui est mise dans un congélateur, se transforme en glace. La glace, qui est laissée dans un environnement chaud, fond.

Le potentiel chimique diminue avec l'augmentation de la température, et ce pour toutes les substances et pour toutes les phases. La mesure dans laquelle il diminue dépend de la nature de la substance et de la phase.

	$\mu$ en kG
<b>Eau, H<sub>2</sub>O</b>	
liquide (1 bar)	0
solide (1 bar)	0,59
gaz (1 bar)	8,59
<b>Dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub></b>	
gaz (1 bar)	0
solution aqueuse (1-mol)	8,36
<b>Chlore, Cl<sub>2</sub></b>	
gaz (1 bar)	0
solution aqueuse (1-mol)	6,9
<b>Hydrogène, H<sub>2</sub></b>	
H <sub>2</sub> gaz (1 bar)	0
H gaz (1 bar)	203,26
<b>Oxygène, O<sub>2</sub></b>	
O <sub>2</sub> gaz (1 bar)	0
O gaz (1 bar)	231,75
O <sub>3</sub> (ozone) gaz (1 bar)	163,18
<b>Carbone, C</b>	
graphite	0
diamant	2,9
<b>Soufre, S</b>	
orthorhombique	0
monoclinique	0,04
<b>Etain, Sn</b>	
blanc	0
gris	0,13

**Tab. 5.1** Potentiel chimique de quelques substances dans des phases différentes à 25 °C. Pour l'une des phases, le potentiel chimique a été arbitrairement fixé à zéro.

La décroissance est généralement plus forte pour les gaz que pour les liquides, et plus forte pour les liquides que pour les solides. C'est pourquoi les courbes  $\mu$ - $\vartheta$  de deux substances quelconques doivent avoir une intersection.



**Fig. 5.1** Les courbes  $\mu$ - $\vartheta$  de deux phases se croisent en un point. Là, les deux phases sont en équilibre chimique.

substance	température de fusion en °C	température d'ébullition en °C
aluminium	660	2450
cuivre	1083	2590
fer	1535	2880
eau	0	100
éthanol	-114,5	78,3
oxygène	-218,8	-183
azote	-210	-195,8
hydrogène	-259,2	-252,2

**Tab. 5.2** Température d'équilibre solide-liquide (= température de fusion) et température d'équilibre liquide-gaz (= température d'ébullition) à  $p = 1$  bar

La Fig. 5.1 montre les dépendances pour l'eau solide et l'eau liquide. Les courbes se croisent à 0 °C. À cette *température d'équilibre*, le potentiel chimique de l'eau solide est égal à celui de l'eau liquide. Les deux phases coexistent, il y a un équilibre chimique.

Il en va de même pour la transition entre les phases liquide et gazeuse.

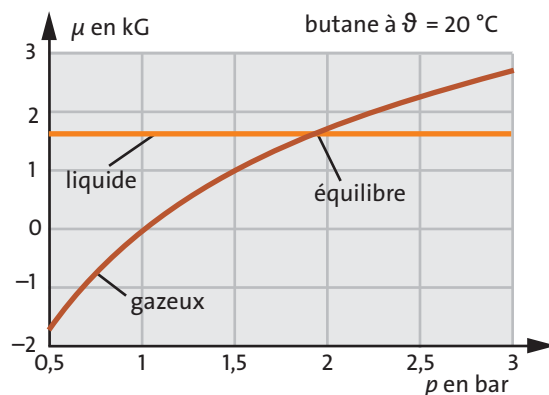
La température d'équilibre pour la transition de la phase solide à la phase liquide est aussi appelée *température de fusion* ; celle pour la transition entre le liquide et le gaz est appelée *température d'ébullition*.

Comme le potentiel chimique dépend également de la pression, le lieu de l'intersection des courbes  $\mu-T$  dépend également de la pression. Cela signifie que la température de fusion et la température d'ébullition dépendent de la pression. Dans le Tab. 5.2, les deux températures d'équilibre sont répertoriées pour quelques substances à pression normale.

### Transition de phase au moyen d'un changement de pression

Dans un briquet transparent, nous pouvons voir le combustible liquide, le butane. Si on le laisse s'écouler à l'extérieur, il se vaporise rapidement. La pression est plus élevée dans le briquet qu'à l'extérieur.

Le potentiel chimique augmente quand la pression augmente. Pour toutes les substances et pour toutes les phases. (Nous avons déjà examiné cette dépendance pour les gaz). Là encore, le degré d'augmentation est différent pour les différentes phases, de sorte que les courbes  $\mu-p$  de deux phases différentes doivent avoir une intersection. La Fig. 5.2 montre les courbes pour le butane sous phases liquide et gazeuse. Elles se croisent à environ 2 bar. À cette *pression d'équilibre* les potentiels chimiques du butane liquide et du butane gazeux sont égaux. Les deux phases coexistent ; il y a



**Fig. 5.2** Les courbes  $\mu-p$  des phases se croisent en un point. Là, les deux phases sont en équilibre chimique.

un équilibre chimique. Il s'agit de l'état à l'intérieur du briquet.

En cas d'équilibre entre les phases liquide et gazeuse, la pression à laquelle les courbes  $\mu-p$  se croisent est appelée *pression de saturation*. Nous expliquerons plus tard la raison de ce nom particulier.

Le Tab. 5.3 présente les pressions de saturation pour quelques substances à température normale. Tout comme la température d'équilibre dépend de la pression, la pression d'équilibre dépend de la température.

substance	pression de saturation en bar
eau	0,023
dioxyde de carbone	57,3
mercure	0,000 001 63
éthanol	0,0587
propane	7,9
butane	2,01

**Tab. 5.3** Pression d'équilibre liquide-gaz (= pression de saturation) à  $T = 293$  K.

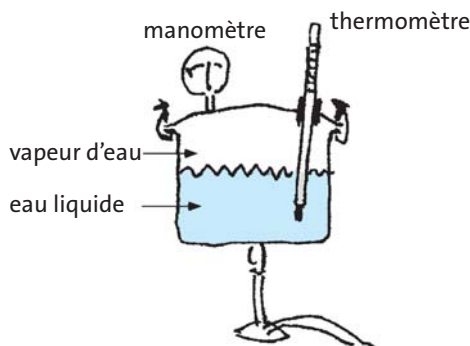
### La courbe d'équilibre

Dans ce qui suit, nous limitons nos explications aux transitions entre la phase liquide et la phase gazeuse, et nous nous référons exclusivement à l'eau. Tous nos résultats peuvent cependant être appliqués de la même façon aux autres transitions de phase et aux autres substances.

Nous avons vu que la pression d'équilibre dépend de la température, et que la température d'équilibre dépend de la pression. Ainsi, pour l'état d'équilibre, il devrait être possible de tracer sur un graphique l'évolution de la pression en fonction de la température. En

## La force motrice pour les transitions de phase

fait, la mesure de cette fonction  $p(\vartheta)$  n'est pas difficile. Nous introduisons de l'eau dans un récipient qui peut supporter de fortes pressions et qui permet de mesurer la pression et la température et nous la chauffons, Fig. 5.3



**Fig. 5.3** L'eau liquide et la vapeur sont en équilibre chimique. La pression d'équilibre est mesurée en fonction de la température.

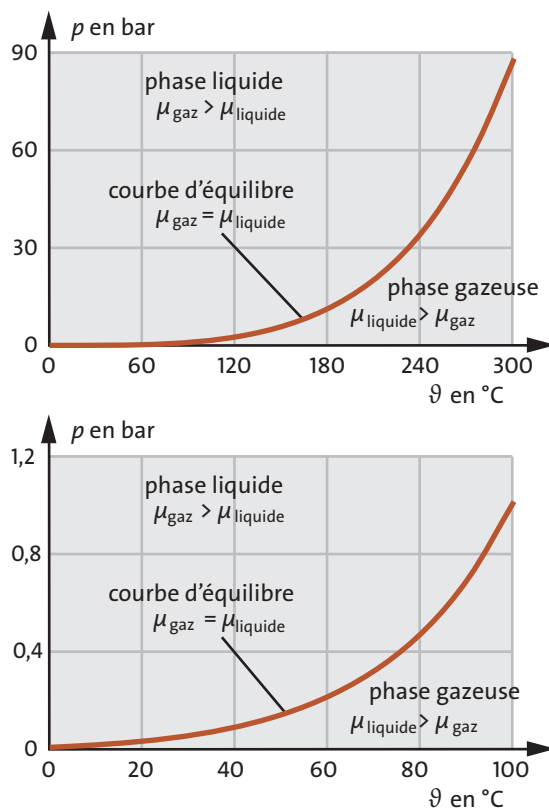
Nous devons juste surmonter un obstacle avant l'expérience : au-dessus de la surface du liquide dans le récipient, il n'y a, au début, pas seulement de la vapeur d'eau, mais aussi de l'air. Par conséquent, la pression que nous mesurerions ne serait pas la pression de la vapeur d'eau, mais la pression du mélange d'air et de

$\vartheta$ en °C	$p$ en bar
0	0,006107
20	0,02337
40	0,07374
60	0,1992
80	0,4736
100	1,013
120	1,9853
140	3,614
160	6,18
180	10,027
200	15,551
220	23,201
240	33,48
260	46,94
280	64,19
300	85,92

**Tab. 5.4** Pression en fonction de la température pour l'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur

vapeur d'eau — ce qui n'est pas intéressant pour nous. Avant de commencer la mesure, nous devons donc pomper l'air. Cela peut facilement être fait avec une pompe à vide.

Le résultat de la mesure est indiqué dans le Tab. 5.4. Le graphique est présenté suivant deux échelles sur la Fig. 5.4. Une telle figure est également appelée *diagramme de phase*. Ce nom est raisonnable car chaque point dans le plan  $p(\vartheta)$  caractérise une phase de l'eau.



**Fig. 5.4** Diagramme de phase de l'eau suivant deux échelles différentes. La courbe  $p(\vartheta)$  se réfère aux états dans lesquels les phases liquide et gazeuse sont en équilibre chimique.

Dans les états qui se trouvent sur la *courbe d'équilibre*  $p(\vartheta)$ , les phases liquide et gazeuse sont en équilibre chimique. Les deux phases coexistent. Dans les états au-dessus de la courbe, le potentiel chimique de la phase gazeuse est plus élevé que celui de la phase liquide. L'eau sous phase gazeuse n'y est pas stable — l'eau est liquide. En dessous de la courbe, le potentiel chimique de l'eau liquide est plus élevé que celui de la vapeur. L'eau y est sous phase gazeuse.

### 5.3 Le bilan de chaleur pour les transitions de phase

Nous mettons un thermoplongeur dans un b cher en verre plein d'eau, nous le mettons en marche et nous mesurons la température de l'eau, Fig. 5.5. Tandis que le thermoplongeur fournit de l'entropie à l'eau, la température augmente — du moins au début. Mais ensuite, lorsque la température atteint 100  C, l'eau commence à bouillir et la température n'augmente plus, bien que le thermoplongeur continue à fournir de l'entropie. Pourquoi ?

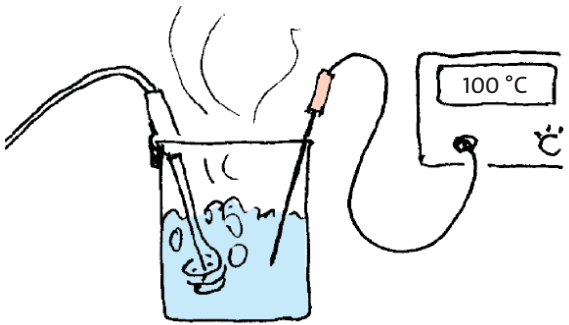


Fig. 5.5 En dépit de la fourniture constante d'entropie, la température cesse d'augmenter à 100  C.

Pendant le processus d'ébullition, l'eau liquide passe à l'état gazeux. La vapeur d'eau a la même température que l'eau liquide : 100  C. L'entropie que nous apportons à l'eau est évidemment utilis e pour vaporiser l'eau. Nous concluons que la vapeur d'eau contient plus d'entropie que l'eau liquide.

Par la suite, la vapeur peut même être surchauff e. Elle est  vacu e par un tuyau qui est chauffé de l'extérieur, Fig. 5.6.

Sur la Fig. 5.7, la température de 1 kg d'eau est trac e en fonction de l'entropie de l'eau. (La figure est essentiellement la même que la Fig. 1.47 ; sur la Fig. 5.7,

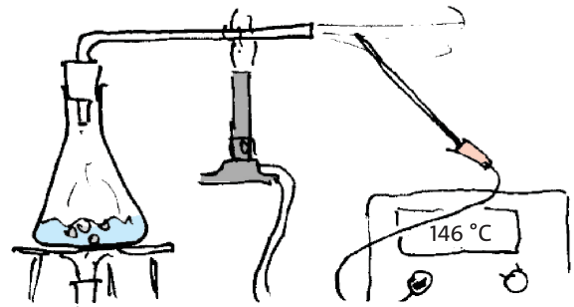


Fig. 5.6 La vapeur d'eau, qui a une température initiale de 100  C, est surchauff e.

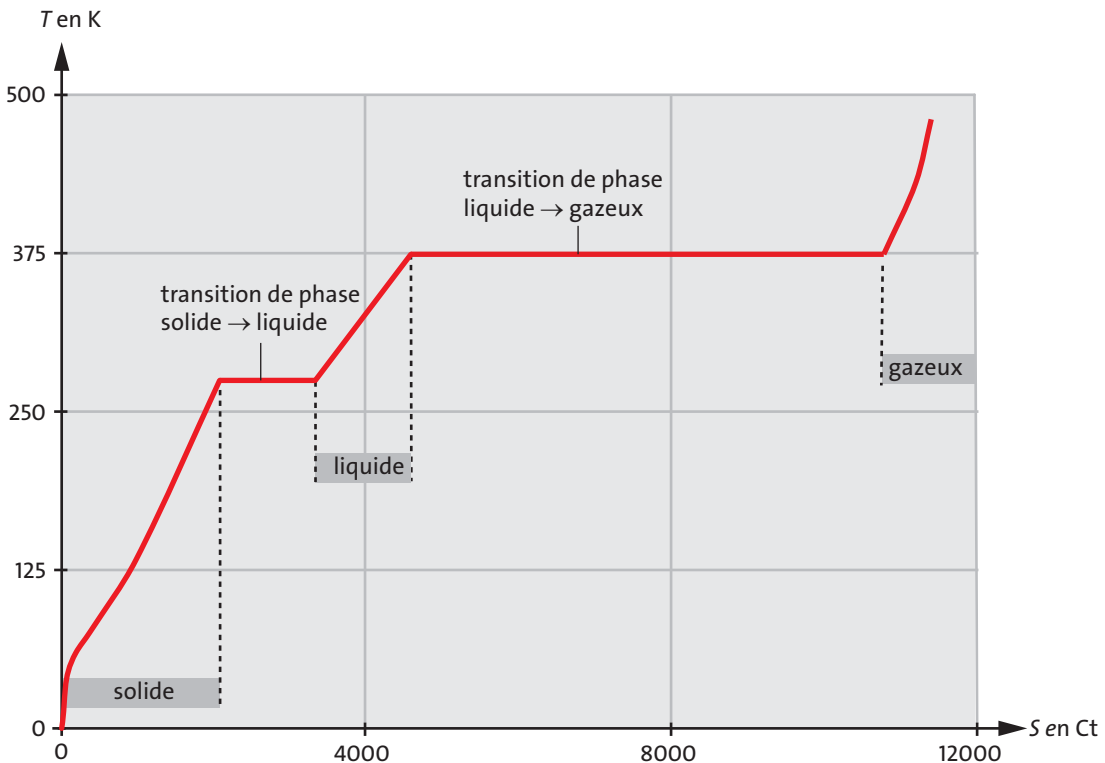


Fig. 5.7 Relation T-S pour 1 kg d'eau

## Transition de phase dans une expérience de pensée

nous avons simplement utilisé un kilogramme au lieu d'une mole.) Nous pouvons déduire de la courbe que 1 kg de vapeur contient environ 6000 Ct de plus que 1 kg d'eau liquide. La valeur exacte est 6048 Ct.

Le contenu en entropie d'un kg de vapeur d'eau est plus grand que celui d'un kg d'eau liquide d'environ 6000 Ct.

Le diagramme montre également qu'il existe un phénomène similaire lors de la transition solide → liquide. L'eau liquide contient 1222 Ct de plus que l'eau solide, c'est-à-dire la glace. Pour transformer 1 kg de glace à 0 °C en 1 kg d'eau liquide à 0 °C (c'est-à-dire pour faire fondre 1 kg de glace), il faut un apport d'entropie de 1222 Ct. En conséquence, 1222 Ct doivent être retirés pour transformer 1 kg d'eau liquide en 1 kg de glace.

Le contenu en entropie d'un kg d'eau liquide est plus grand que celui d'un kg de glace d'environ 1200 Ct.

Il en va de même pour d'autres substances et d'autres transitions de phase. Seules les valeurs numériques changent.

### Exercices

1. Déterminer à partir de la Fig. 5.7, la quantité d'entropie contenue dans 1 kg de vapeur d'eau à 100 °C et dans 1 kg d'eau liquide à 100 °C. De quel facteur la valeur pour la vapeur est-elle supérieure à celle du liquide ?
2. Quelle est la quantité d'entropie nécessaire pour transformer 10 l d'eau liquide à 90 °C en vapeur à 100 °C ?
3. 6000 Ct sont nécessaires pour faire fondre un bloc de glace. Quelle est la masse du bloc de glace ?
4. Un quart de litre d'eau minérale est refroidi de 20 °C à 0 °C au moyen de glaçons. Quelle est la quantité de glace qui fond au cours du processus ?
5. Un verre de lait (0,2 l) est chauffé de 15 °C à 60 °C au moyen du jet de vapeur d'une machine à expresso. Combien de grammes de vapeur sont nécessaires ? (Le lait est essentiellement constitué d'eau).

## 5.4 Transition de phase dans une expérience de pensée

Dans la section précédente, nous avons examiné le bilan thermique de la transition de phase liquide-gaz, mais dans des conditions légèrement compliquées. Nous avons chauffé l'eau et observé qu'elle se vaporise à 100 °C. En fait cependant, comme nous le savons, l'eau se vaporise déjà à des températures inférieures à

100 °C ; elle « s'évapore ». Ce processus est cependant si lent que nous aurions pu le négliger dans nos observations précédentes. Par opposition à l'évaporation, nous appelons la vaporisation à 100 °C « ébullition ». Le fait que ces deux processus de vaporisation différents existent est dû à la condition qu'il y ait de l'air en plus de l'eau. Pour clarifier le rôle de l'air, nous aimerions considérer à nouveau le bilan thermique d'une transition de phase en l'absence d'air, c'est-à-dire dans des conditions légèrement plus simples.

Nous réalisons une transition de phase de deux manières différentes : une fois à pression constante et une autre fois à température constante. (Nous avons déjà fait cette différenciation dans la section 5.2).

Nos descriptions se réfèrent ici à ce qu'on appelle des expériences de pensée. Une expérience de pensée est une expérience qui pourrait en principe être réalisée, c'est-à-dire sans violer aucune loi physique, mais dont la réalisation n'est pas possible en raison de difficultés techniques. Dans notre cas, les problèmes techniques consistent en l'impossibilité d'avoir un piston qui soit parfaitement étanche et qui puisse également se déplacer en douceur.

### Transition de phase à pression constante

Le piston du récipient de la Fig. 5.8 peut être déplacé librement. Il est si léger que l'on peut négliger son

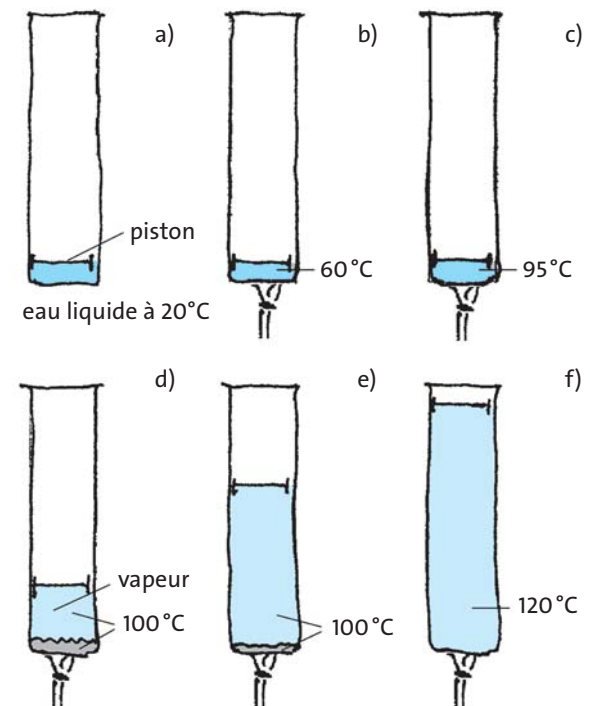


Fig. 5.8 L'entropie est fournie à l'eau alors que la pression est maintenue constante.

pois. Cela permet de garantir que la pression à l'intérieur soit toujours égale à la pression extérieure. Nous supposons qu'elle est de 101 300 Pa. Nous allons maintenant fournir de l'entropie à l'eau et observer ce qui se passe.

Nous commençons avec une température de 20 °C, Fig. 5.8a. Le diagramme de phase nous dit que l'eau à cette température est liquide. Vous pourriez penser que vous l'auriez également su sans le diagramme de phase, mais gardez à l'esprit que l'eau, qui n'est pas enfermée dans un récipient, s'évapore, c'est-à-dire qu'elle ne doit pas nécessairement être liquide. Cependant, notre eau est enfermée, elle a une pression de 1 bar et est donc liquide.

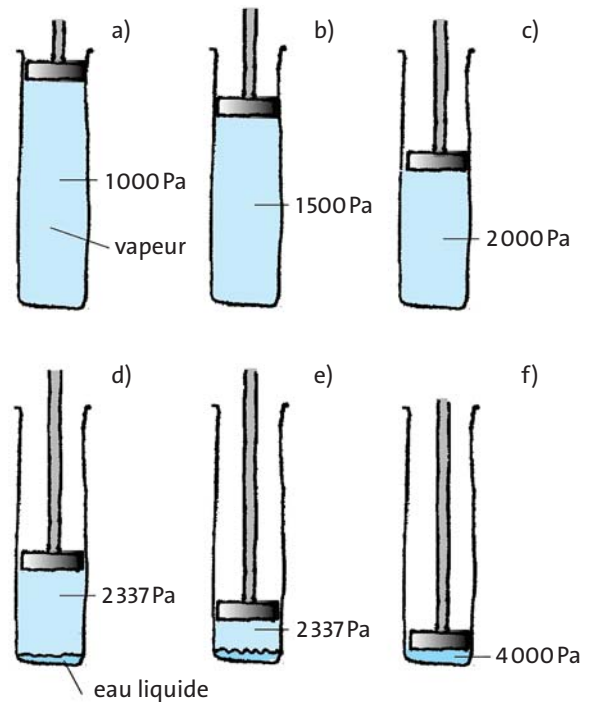
A présent, nous la chauffons — nous lui fournissons de l'entropie. En conséquence la température de l'eau augmente, Fig. 5.8b. Nous fournissons davantage d'entropie — la température augmente encore, Fig. 5.8c, jusqu'à ce qu'elle atteigne 100 °C. Ensuite, la température cesse d'augmenter malgré de nouveaux apports d'entropie. Au lieu de cela, de la vapeur d'eau est produite, Fig. 5.8d. Nous fournissons davantage d'entropie — davantage de vapeur se dégage alors que la température reste stable à 100 °C, Fig. 5.8e. Ce n'est que lorsque toute l'eau est vaporisée que la température recommence à augmenter, Fig. 5.8f.

En retirant de l'entropie de l'eau, nous repasserons par toutes ces phases, mais dans l'ordre inverse.

### Transition de phase à température constante

Le piston du récipient de la Fig. 5.9 ne peut plus se déplacer librement mais c'est nous qui le déplaçons. Cette fois, nous imaginons que le contact thermique avec l'environnement est si bon qu'il y a un équilibre thermique entre l'intérieur du récipient et l'environnement : même la plus petite augmentation ou diminution de la température à l'intérieur crée un courant d'entropie qui équilibre immédiatement la différence de température. Nous supposons que la température est de 20 °C. Nous allons changer le volume de l'eau et observer ce qui se passe.

Nous commençons à une pression de 1000 Pa, Fig. 5.9a. Le diagramme de phase et le Tab. 5.3 nous indiquent qu'à cette pression l'eau est sous phase gazeuse. Nous poussons alors le piston vers le bas. En conséquence la pression de la vapeur augmente, Fig. 5.9b. Nous diminuons encore le volume — la pression continue d'augmenter, Fig. 5.9c, jusqu'à ce que nous atteignons finalement 2337 Pa. Ensuite, la pression cesse d'augmenter malgré une nouvelle réduction du volume. Au lieu de cela, des gouttelettes se forment et la vapeur commence à se condenser, Fig. 5.9d. Nous ré-



**Fig. 5.9** Le volume de l'eau est réduit pendant que la température est maintenue constante.

duisons encore le volume — nous obtenons davantage d'eau liquide alors que la pression reste constante à 2337 Pa, Fig. 5.9e. Ce n'est que lorsque toute la vapeur est condensée que la pression recommence à s'élever, Fig. 5.9f.

Si nous augmentons le volume, nous passons à nouveau par ces phases, mais dans l'ordre inverse.

### Exercices

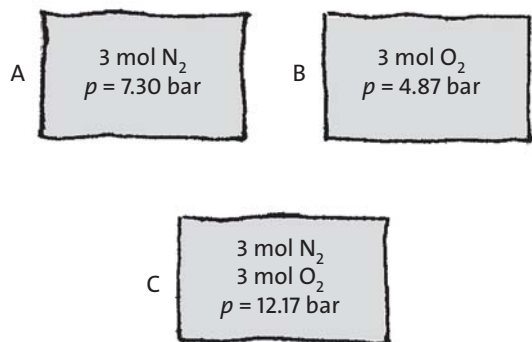
- Tracez la première expérience (transition de phase à pression constante) sur un diagramme  $T-S$  et la seconde (transition de phase à température constante) sur un diagramme  $p-V$ .
- Vous faites l'expérience (à température constante) les yeux fermés. Que ressentez-vous lorsque vous enfoncez le piston ? Reconnaissez-vous quelle étape du processus vous êtes en train de réaliser ?

## 5.5 Pression partielle et humidité de l'atmosphère

Dans le récipient A de la Fig. 5.10, il y a 3 moles d'azote ; dans le récipient B, il y a 2 moles d'oxygène. Chaque récipient a un volume de 10 litres, soit  $0,01 \text{ m}^3$ . La tem-

## Pression partielle et humidité de l'atmosphère

température dans les deux récipients est de 20°C, soit 293 K.



**Fig. 5.10** La pression dans le récipient C est égale à la somme des pressions dans les récipients A et B.

Nous pouvons calculer les pressions au moyen de l'équation du gaz parfait

$$p_{\text{azote}} = \frac{3 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ Ct/mol} \cdot 293 \text{ K}}{0,01 \text{ m}^3} = 7,30 \text{ bar}$$

$$p_{\text{oxygène}} = \frac{2 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ Ct/mol} \cdot 293 \text{ K}}{0,01 \text{ m}^3} = 4,87 \text{ bar}$$

Dans le récipient C, qui a également un volume de 10 l, il y a 3 moles d'azote ainsi que 2 moles d'oxygène, soit 5 moles au total. La pression peut être calculée à partir de l'équation du gaz parfait

$$p_{\text{mélange}} = \frac{5 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ Ct/mol} \cdot 293 \text{ K}}{0,01 \text{ m}^3} = 12,17 \text{ bar}$$

Le résultat n'est pas surprenant : la pression du mélange d'azote et d'oxygène est égale à la somme de la pression que l'azote aurait s'il était seul dans ledit récipient et de la pression que l'oxygène aurait seul :

$$7,30 \text{ bar} + 4,87 \text{ bar} = 12,17 \text{ bar}$$

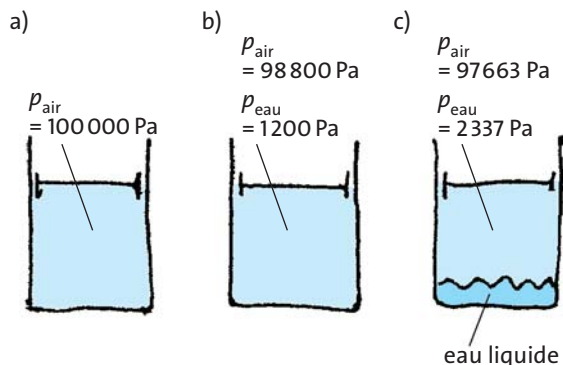
La pression d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles.

On dit que l'azote du récipient C a une pression partielle de 7,30 bar et que l'oxygène a une *pression partielle* de 4,87 bar.

Les choses deviennent plus intéressantes dès que l'on ajoute de l'eau. Nous faisons une autre expérience de pensée, mais nous verrons plus tard qu'en fait, le même processus se déroule également dans la nature.

Le piston du récipient de la Fig. 5.11 n'a pas de poids et peut être déplacé librement. Ainsi, la pression intérieure est égale à la pression extérieure. Nous suppo-

sons qu'elle est exactement de 100 000 Pa. La température est de nouveau de 20 °C.



**Fig. 5.11** (a) L'air ne contient pas d'eau. (b) L'air contient de l'eau, l'humidité atmosphérique relative est inférieure à 100 %. (c) L'air est saturé de vapeur d'eau, l'humidité atmosphérique relative est de 100 %.

Sur la Fig. 5.11a, il y a de l'air dans le cylindre. (78,09 % de cet air est constitué d'azote, 20,95 % d'oxygène, 0,04 % de dioxyde de carbone, et le reste de gaz inertes).

Dans le cylindre de la Fig. 5.11b, il y a aussi de l'air, mais cet air contient de la vapeur d'eau comme c'est tout à fait courant dans l'air normal. La pression partielle de la vapeur d'eau est 1200 Pa. Comme la pression dans le cylindre est de 100 000 Pa, la pression est de 98 800 Pa pour l'ensemble des gaz restants, c'est à dire l'azote, l'oxygène, etc.

Le cylindre de la Fig. 5.11c contient un peu d'eau liquide en plus de l'air. Dans ce cas, nous pouvons conclure que la phase gazeuse doit contenir de la vapeur d'eau parce que l'eau liquide est en équilibre chimique avec la vapeur d'eau contenue dans l'air. La pression partielle de la vapeur d'eau doit s'élever à 2337 Pa, cf. Tab. 5.4. Nous disons que l'air est *saturé* de vapeur d'eau. L'air ne peut pas contenir plus de vapeur d'eau, car elle se condenserait immédiatement. Bien sûr, il peut en contenir moins comme dans le cas de la Fig. 5.11b. Dans la plupart des cas, le contenu en eau de l'air est exprimé sous la forme d'un pourcentage de la concentration maximum en eau. Cette valeur est appelée *humidité atmosphérique relative* (aussi appelée « degré hygrométrique »).

Si l'air est saturé en vapeur d'eau, l'humidité atmosphérique *relative* est de 100 %.

Humidité atmosphérique relative : concentration d'eau dans l'air exprimée en pourcentage de la concentration maximale.

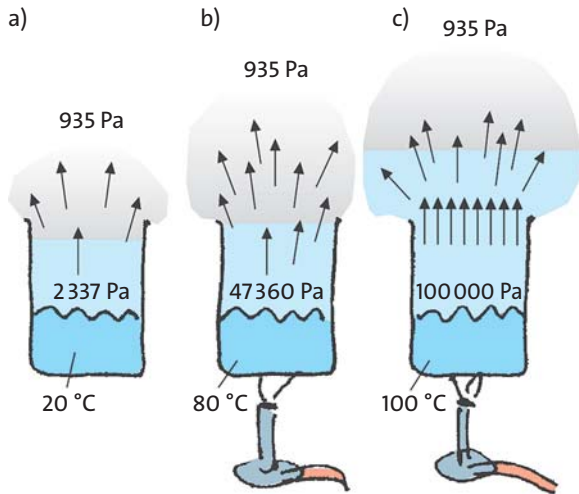
**Exercice**

1. Température 20 °C, humidité atmosphérique relative 40 %  
 a) Quelle est la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air ? b) Quel est le pourcentage de molécules dans l'air qui sont des molécules d'eau ? c) Combien de grammes d'eau sont contenus dans un mètre cube d'air ?

**5.6 Ebullition et évaporation**

Nous avons vu que l'eau bout à 100 °C, mais qu'elle passe déjà à l'état gazeux à des températures plus basses, mais plus lentement. Ce processus est appelé « évaporation ». Répétons les différents termes : la transition liquide → gaz est toujours appelée « vaporisation ». Si la vaporisation a lieu à la température d'ébullition, c'est-à-dire rapidement, on parle aussi d'« ébullition ». Si la vaporisation a lieu en dessous de la température d'ébullition, c'est-à-dire lentement, on dit que l'eau « s'évapore ».

Mais pourquoi l'évaporation est-elle lente et l'ébullition rapide ? Quelle est la différence entre les deux processus ? Examinons une surface d'eau à différentes températures, Fig. 5.12. La pression atmosphérique est à nouveau 100 000 Pa. Nous commençons à 20 °C.



**Fig. 5.12** (a) et (b) : La vapeur d'eau, qui se forme à la surface de l'eau liquide, se diffuse dans l'environnement. (c) La pression partielle de la vapeur d'eau est égale à la pression atmosphérique. La vapeur d'eau repousse l'air comme un piston.

L'air situé juste au-dessus de la surface de l'eau est saturé de vapeur d'eau. La vapeur d'eau est en équilibre chimique avec l'eau liquide. La pression partielle de la

vapeur d'eau est donc égale à la pression de saturation à 20 °C (Tab. 5.4), c'est-à-dire

$$p_{\text{eau}} = 2337 \text{ Pa.}$$

La pression partielle des autres composants de l'air est

$$100\,000 \text{ Pa} - 2\,337 \text{ Pa} = 97\,663 \text{ Pa.}$$

Loin de la surface de l'eau, l'air a un taux d'humidité plus faible. Supposons que l'humidité atmosphérique relative soit de 40 % (ce qui est assez typique) ; ainsi, la pression partielle de la vapeur d'eau est égale à 40 % de la pression de saturation qui y règne, soit

$$2337 \text{ Pa} \cdot \frac{40}{100} = 935 \text{ Pa.}$$

Les autres composants de l'air ont une pression de

$$100\,000 \text{ Pa} - 935 \text{ Pa} = 99\,065 \text{ Pa.}$$

Par conséquent, nous avons une décroissance de la pression partielle de l'eau entre la surface de l'eau et l'environnement à une distance importante ; c'est-à-dire une différence de potentiel chimique. Cela signifie que la vapeur d'eau se diffuse à partir de la surface. La vapeur d'eau manquante au-dessus de la surface est à nouveau remplacée au fur et à mesure que l'eau se vaporise.

Il y a donc une vaporisation continue, qui se produit cependant très lentement. La vitesse est limitée par la lenteur du processus de diffusion. Un tel processus de vaporisation est appelé *évaporation*. Si l'eau n'est pas chauffée, elle prend à l'environnement l'entropie nécessaire à la vaporisation.

Nous chauffons alors l'eau avec un bec Bunsen. Dans le processus, on fournit plus d'entropie que ce qui est nécessaire pour l'évaporation. C'est la raison pour laquelle la température de l'eau augmente. Observons ce qui va se produire à une température plus élevée, par exemple 80 °C. Là encore, la pression partielle de la vapeur d'eau au-dessus de la surface est égale à la pression de saturation, cette fois-ci 47 360 Pa, voir Tab. 5.4. La différence de pression de la vapeur d'eau par rapport à l'extérieur est maintenant plus élevée qu'auparavant et donc aussi la différence de potentiel chimique. Par conséquent, la diffusion est plus rapide et l'évaporation de l'eau l'est aussi.

Il se passera quelque chose de nouveau si la pression partielle de l'eau est égale à la pression atmosphérique globale. Il ne restera alors plus d'air au-dessus de la surface. En conséquence, la vapeur d'eau n'a plus be-



soin de se diffuser dans l'air. Elle repousse simplement l'air comme s'il s'agissait d'un piston. Contrairement à la diffusion, ce processus n'est plus contré par une résistance. Le processus de vaporisation n'est plus entravé par la diffusion. Désormais, il se produit très vite, c'est-à-dire aussi vite que la nouvelle entropie est fournie par le bec Bunsen. À ce stade, la totalité de l'entropie est utilisée pour la vaporisation, de sorte que l'eau n'est pas chauffée davantage. Cette vaporisation, qui n'est plus entravée par l'air, est appelée *ébullition*.

Evaporation : processus de vaporisation dont la vitesse est déterminée par la diffusion

Ebullition : processus de vaporisation dont la vitesse est déterminée par l'apport d'entropie nouvelle

Nous pouvons maintenant aussi comprendre un phénomène intéressant : si la pression atmosphérique est inférieure à 1 bar, l'eau bout à une température inférieure à 100 °C. Si la pression atmosphérique est plus basse, la vapeur d'eau provenant de la surface de l'eau liquide sera capable de déplacer complètement l'air un peu avant, c'est-à-dire à une température inférieure.

Ce phénomène peut être observé, par exemple, en montagne : sur une haute montagne, c'est-à-dire là où la pression atmosphérique est plus basse, la température d'ébullition de l'eau est également inférieure à 100 °C.

### Exercice

1. À une altitude de 5 400 m, la pression atmosphérique est d'environ 0,5 bar. Quelle est la température d'ébullition de l'eau ?

## 5.7 La résistance chimique des transitions de phases

Les transitions entre l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux se produisent le plus souvent sans aucun obstacle. La résistance chimique est nulle. Dans le cas de l'eau, c'est assez évident : si on chauffe un morceau de glace, c'est-à-dire de l'eau solide, par exemple à partir de -5 °C, on observe que l'eau reste solide au début. A exactement 0 °C, elle commence à fondre. Tant que la glace n'a pas complètement fondu, la température ne dépasse pas 0 °C. Nous nous sommes tellement habitués à ce comportement que nous le considérons comme absolument normal. Mais en fait, c'est assez surprenant. Si la transition de phase était entravée par

une résistance, nous nous attendrions à ce que la glace prenne une température supérieure à 0 °C. Elle ne fondrait que progressivement. De même, l'eau liquide pourrait également exister en dessous de 0 °C. Ou de l'eau liquide au-dessus de 100 °C et la vapeur en dessous de 100 °C.

En fait, l'eau peut être chauffée au-delà de 100 °C. Toutefois, il faut pour cela procéder avec le plus grand soin : l'eau doit être distillée deux fois, le processus de chauffage se fait de préférence dans un bain d'huile. De cette façon, l'eau peut être maintenue liquide jusqu'à une température supérieure à 110 °C, bien que son potentiel chimique soit inférieur dans la phase gazeuse.

Dans de nombreuses autres transitions de phase, la résistance chimique fonctionne de façon très différente : la résistance à la transformation est si élevée que la transition de phase ne peut pratiquement pas avoir lieu. Un exemple est la transition du diamant en graphite. Le potentiel chimique du graphite dans des conditions normales est par définition de 0 kG. Le potentiel chimique du diamant est plus élevé : 2,9 kG. Par conséquent, les diamants devraient d'eux-mêmes se transformer en graphite si le potentiel chimique était le seul facteur déterminant. Comme nous le savons, cela ne se produit pas. La raison : la résistance chimique est si élevée que le processus est complètement inhibé.

Dans certains cas moins courants, la transition de phase liquide ? solide est fortement inhibée. La température de fusion du thiosulfate de sodium,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , est de 48,5 °C. Si de l'entropie est retirée de la masse fondue, la température va diminuer régulièrement, c'est-à-dire jusqu'à un niveau bien inférieur à 48,5 °C, sans qu'aucune transition de phase n'ait lieu. Le potentiel chimique de ce liquide est plus élevé que celui de la substance solide à la même température, Fig. 5.13. La transition de phase n'a pas lieu parce

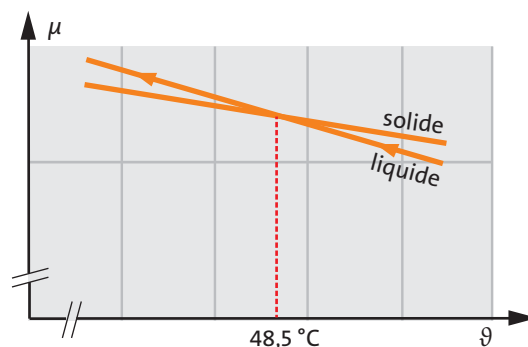
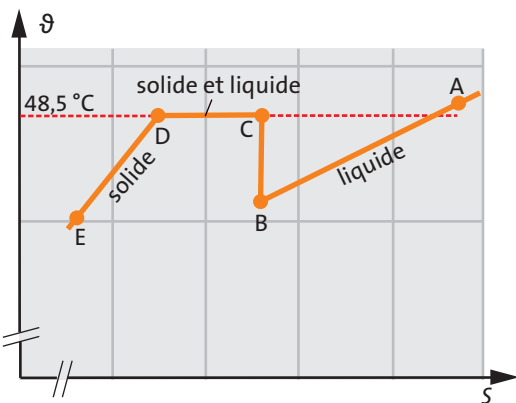


Fig. 5.13 Potentiel chimique des phases liquide et solide en fonction de la température. S'il est refroidi en dessous de 48,5 °C, le thiosulfate de sodium reste liquide bien que le potentiel chimique du solide soit plus faible.

que la résistance à la transformation est « infiniment élevée ».

Cependant, la réaction peut être « déclenchée » en mettant un petit cristal de thiosulfate de sodium dans la masse fondue. A partir de ce cristal, le liquide commence à se solidifier. La Fig. 5.14 illustre ce processus dans le diagramme T-S. Nous commençons au point A : le thiosulfate de sodium est liquide, sa température est supérieure à 48,5 °C. Nous retirons de l'entropie au liquide, la température diminue jusqu'à être bien en dessous de 48,5 °C. Si nous mettons le cristal dans le liquide en B, le système va passer rapidement dans l'état C : une partie de la masse fondue se solidifie, la température augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne la température d'équilibre. Si on retire davantage d'entropie, le développement se poursuit, via les points D et E. Cet effet est utilisé dans des dispositifs de stockage thermique. Tant que la solidification n'est pas déclenchée, l'entropie est stockée dans la phase liquide non solidifiée



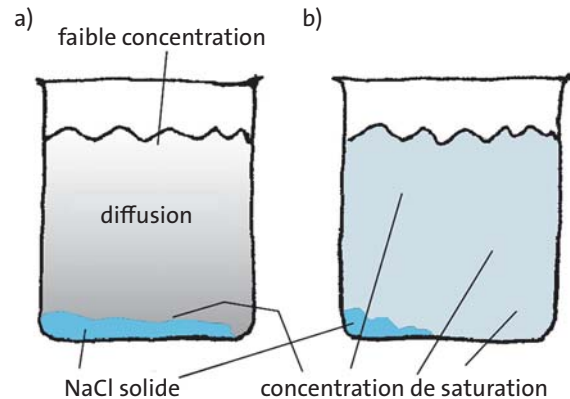
**Fig. 5.14** Si de l'entropie est retirée, le thiosulfate de sodium va passer d'abord de A à B. Il reste liquide. En B, le processus de solidification est déclenché. Une partie du thiosulfate de sodium se solidifie. L'entropie restante provoque une augmentation de température jusqu'à la température d'équilibre.

et ne peut pas s'échapper. Pour la libérer, le processus de solidification peut être déclenché simplement. Peut-être avez-vous déjà vu un tel dispositif de stockage thermique sous la forme d'une « chauffelette ».

## 5.8 Tout s'évapore, tout se dissout

Jusqu'à présent, nous n'avons accordé que peu d'attention à une transition de phase importante. Elle a lieu

lorsqu'une substance se dissout. Si des cristaux de sel de cuisine sont mis dans l'eau, ils se dissolvent. L'état solide du sel est une phase, l'état dissous en est une autre. Le processus de dissolution est très lent. Tout comme lors de l'évaporation : directement au-dessus de la surface des cristaux de sel, il existe un équilibre chimique entre le solide et le sel dissous, Fig. 5.15.



**Fig. 5.15** (a) Au-dessus de la surface de cristaux de sel, la solution saline est saturée : le potentiel chimique est égal à celui du chlorure de sodium solide. Plus loin, il est plus faible. Ainsi, le sel dissous se diffuse. (b) La concentration de saturation est atteinte partout. La transition de phase s'est arrêtée.

La concentration a la valeur la plus élevée qu'elle puisse avoir : la *concentration de saturation*. De là, le sel dissous se diffuse vers les endroits où la concentration est plus faible. Ainsi, de l'espace est créé et d'autre sel peut se dissoudre. Comme le processus de diffusion est très lent, la dissolution également est lente. Si l'on met suffisamment de sel dans le récipient d'eau, le processus de dissolution va s'arrêter à un moment donné : lorsque la solution saline est saturée partout. Alors, le potentiel chimique du NaCl a la même valeur partout, c'est-à-dire à tous les endroits de la solution et dans le sel solide.

La concentration de saturation pour le NaCl très soluble dans l'eau froide est de 6,1 mol/litre ; pour le carbonate de calcium difficilement soluble, elle s'élève à 0,00014 mole/litre.

Intéressons-nous maintenant à une question intéressante : il existe évidemment des substances qui ne peuvent pas du tout être dissoutes dans d'autres substances. Le verre ne se dissout pas dans l'eau, car un verre à eau ne se dissout pas dans l'eau que nous y versons. Le réservoir d'essence ne se dissout pas dans l'essence et le verre à alcool ne se dissout pas dans l'alcool. Mais ces déclarations évidentes ne sont pas compatibles avec ce

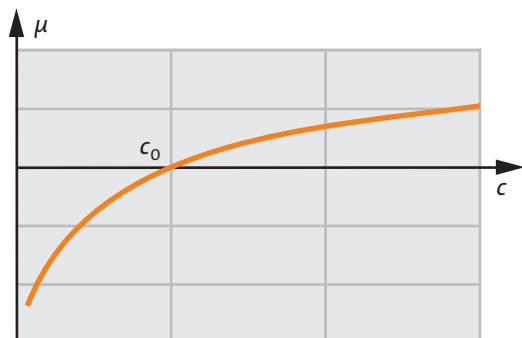
## Tout s'évapore, tout se dissout

que nous avons appris à connaître du potentiel chimique. Pourquoi n'est-ce pas le cas ?

Nous nous souvenons de l'équation qui décrit le potentiel chimique d'une substance dissoute en fonction de la concentration :

$$\mu(c) - \mu(c_0) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c}{c_0}\right).$$

La Fig. 5.16 montre une fois de plus le graphique correspondant.



**Fig. 5.16** Quand la concentration approche de zéro, le potentiel chimique tend vers moins l'infini.

Nous constatons que pour  $c \rightarrow 0$  le potentiel chimique tend vers moins l'infini. Ce fait a une conséquence intéressante : si nous mettons n'importe quelle substance solide A dans une substance liquide B, le potentiel chimique de A dans la solution sera dans un premier temps infiniment faible puisque sa concentration est nulle. Cela signifie toutefois que la transition du solide vers la phase dissoute doit avoir une cause. Une partie de A doit être dissoute. Il est possible qu'une quantité infime soit suffisante pour emmener le potentiel chimique de A dans la phase dissoute à la valeur dans la phase solide. Mais la concentration ne peut pas rester nulle. En d'autres termes :

Chaque substance se dissout dans toute autre substance.

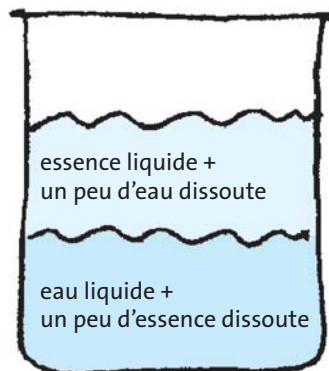
La différence entre une substance bien soluble, une difficilement soluble et une « insoluble » ne consiste qu'en la concentration de saturation. La concentration de saturation des substances « insolubles » peut être extrêmement faible.

Ce constat peut également être appliqué à d'autres transitions de phase.

Il existe des liquides qui s'évaporent facilement. L'éther ou l'alcool par exemple. Il y a des liquides qui ne s'évaporent pas aussi facilement, comme l'eau. Et il

semble y avoir des liquides qui ne s'évaporent pas du tout : l'huile visqueuse ou le mercure. En fait, ils s'évaporent également. Seulement leur concentration de saturation est si faible que le processus d'évaporation est à peine perceptible.

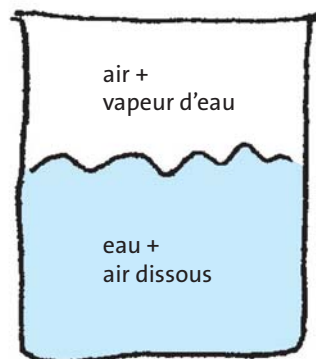
Il existe des liquides qui semblent ne pas se mélanger avec certains autres liquides. Si l'essence et l'eau sont versées ensemble, une séparation va se produire — l'eau en bas, l'essence en haut, Fig. 5.17.



**Fig. 5.17** Une partie de l'eau est dissoute dans l'essence (en haut), et un peu d'essence dans l'eau (en bas).

En fait, une partie de l'essence se dissout dans l'eau, c'est-à-dire autant qu'il en faut pour égaliser le potentiel chimique de l'essence au-dessus du niveau de séparation et celui de l'essence qui est dissoute dans l'eau. En outre, pour la même raison, une partie de l'eau est dissoute dans l'essence au-dessus du niveau de séparation.

La Fig. 5.18 montre un récipient ouvert en haut contenant de l'eau.



**Fig. 5.18** Au-dessus de la surface de l'eau liquide, il y a de la vapeur d'eau. Il y a de l'air, c'est-à-dire de l'azote et de l'oxygène dissous, dans l'eau liquide.

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que l'eau. Il n'y a pas de l'eau seulement sous la surface visible, mais aussi au-dessus, en phase gazeuse. L'air, c'est-à-dire l'oxygène et l'azote, est situé — comme cela est visible — seulement au-dessus de la surface de l'eau. D'après nos nouvelles conclusions, ce n'est pas correct : l'oxygène et l'azote doivent être dissous dans l'eau. Sinon, le potentiel chimique de ces substances y serait de moins l'infini, et nous n'aurions pas d'équilibre chimique.

Bien sûr, cela s'applique à tous les endroits où l'eau est en contact avec l'air, c'est-à-dire aussi partout dans la nature. L'eau de la pluie, des rivières et des océans contient de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et des autres gaz qui font partie de l'atmosphère. L'oxygène qui est dissous dans l'eau est essentiel pour les poissons.

Pour de nombreux usages, des substances ultra-pures sont nécessaires. Nous comprenons maintenant pourquoi il est impossible de produire des substances absolument pures.

### Exercice

1. a) L'air normal contient 0,04 % de  $\text{CO}_2$  (teneur de la quantité de matière). Calculer le potentiel chimique du  $\text{CO}_2$  à température normale.
- b) L'eau d'un lac est en équilibre chimique avec l'air. Quelle est la concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'eau ?

## 5.9 Transitions de phase dans la nature et la technologie

Lors d'une transition de phase, une substance absorbe ou libère de l'entropie à une température constante — en fonction du sens dans lequel la transition de phase a lieu. Ce fait est souvent utilisé dans le domaine de la technologie, et c'est l'explication de plusieurs phénomènes naturels intéressants.

### L'effet de refroidissement par évaporation

Lorsque vous sortez de la piscine, et surtout lorsqu'en plus l'air se déplace, vous avez froid. L'eau s'évapore sur votre peau. Elle a donc besoin d'entropie, qu'elle tire de votre corps. L'évaporation est particulièrement rapide lorsque l'eau, qui s'est déjà évaporée, est emportée par l'air en mouvement.

### La vapeur chaude est plus dangereuse que l'eau chaude

Il est beaucoup moins grave de toucher de l'eau à  $100^\circ\text{C}$  que de toucher de la vapeur à  $100^\circ\text{C}$ . Dans les deux cas, de l'entropie est transférée au doigt, ce qui

peut brûler la peau. Le danger est beaucoup plus élevé dans le cas de la vapeur, car la vapeur se condense sur le doigt et libère une quantité supplémentaire importante d'entropie vers le doigt.

### Stockage d'entropie

En été, nous voudrions stocker l'entropie disponible en abondance pour pouvoir l'utiliser l'hiver.

Il existe une méthode prometteuse basée sur la transition de phase. On choisit une substance qui a une transition de phase solide  $\rightarrow$  liquide à une température appropriée. Une température d'environ  $50^\circ\text{C}$  serait commode. (Ce ne peut pas être une transition de phase liquide  $\rightarrow$  gaz car les gaz prennent trop d'espace). Alors, une grande quantité de la substance est fondue en été grâce à l'énergie solaire. En hiver, l'entropie et l'énergie sont extraites pour chauffer un bâtiment.

Si les prix de l'énergie devaient augmenter considérablement à l'avenir, ce processus d'utilisation de l'énergie solaire pourrait devenir compétitif.

### Refroidir les boissons avec de la glace

Pour refroidir un soda, on pourrait le mettre dans un réfrigérateur. La pompe à chaleur du réfrigérateur extrait de l'entropie du soda. Mais souvent, nous aimerions refroidir un soda pendant qu'il est sur la table, ou du moins le garder au frais. Vous savez comment faire : en ajoutant des glaçons. Cependant, pourquoi ne peut-on pas plutôt simplement verser un peu d'eau froide dans le soda ? L'effet serait beaucoup plus faible. La glace dans le soda fond. Pour fondre, elle a besoin d'entropie, qu'elle tire du soda. La fusion se poursuit jusqu'à ce que la température du soda atteigne  $0^\circ\text{C}$  (à condition qu'il y ait suffisamment de glace).

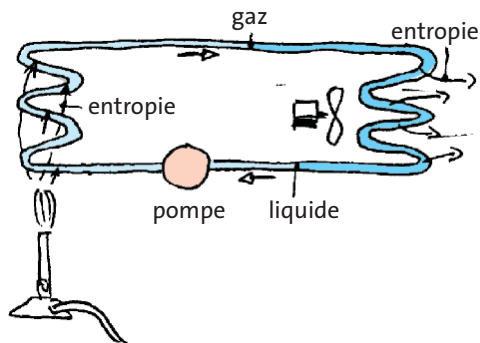
### Azote liquide

Si nous souhaitons refroidir quelque chose à une température beaucoup plus basse mais que nous n'avons pas de machine frigorifique, nous pouvons utiliser de l'azote liquide, qui peut être acheté à bas prix.

La température d'ébullition de l'azote est de  $77\text{ K}$  ( $-196^\circ\text{C}$ ). Mais comment l'azote liquide peut-il exister lorsque la température ambiante est beaucoup plus élevée ? L'azote est conservé dans un récipient dont les parois sont bien isolées thermiquement. Le peu d'entropie qui traverse l'isolant entraîne une ébullition continue et très lente de l'azote. La température de l'azote liquide restant est toujours de  $77\text{ K}$ , tout comme l'eau bouillante maintient sa température à  $100^\circ\text{C}$ . C'est ainsi que l'azote liquide peut être conservé pendant plusieurs jours.

**Transfert d'entropie avec transitions de phase**

On a pu voir plus tôt qu'un transfert d'entropie par convection est beaucoup plus efficace que par conduction thermique. On a maintenant un processus de transfert qui fonctionne encore mieux que la convection classique, Fig. 5.19.



**Fig. 5.19** Une substance est vaporisée sur la gauche. Elle absorbe beaucoup d'entropie dans le processus. Cette entropie est libérée lors de la condensation sur la droite.

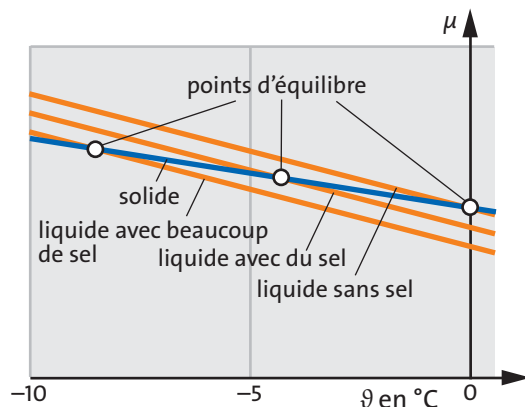
La substance contenue dans les tuyaux est vaporisée à la source d'entropie sur la gauche. Elle absorbe beaucoup d'entropie dans le processus. Ensuite, elle s'écoule à travers le tuyau supérieur vers la droite. Elle se condense dans le serpentin à droite et libère l'entropie qu'elle avait absorbée auparavant dans le processus. Il y a quelque temps, des systèmes de chauffage central fonctionnaient sur la base de ce principe — les systèmes de chauffage à vapeur. Cependant, ils présentaient quelques inconvénients : ils étaient difficiles à réguler, et des bruits étranges étaient causés par la condensation de la vapeur.

Aujourd'hui, cette méthode est utilisée, entre autres, dans les pompes à chaleur comme dans les réfrigérateurs. Le liquide de refroidissement se vaporise dans le serpentin à l'intérieur du réfrigérateur. Dans le processus, il absorbe de l'entropie. Il se condense dans le serpentin extérieur et libère ainsi de l'entropie. (Afin de se condenser dans le lieu le plus chaud et de se vaporiser dans le lieu le plus froid, la pression à l'endroit le plus chaud doit être plus basse que dans l'endroit le plus froid. Ceci est assuré par un compresseur).

La nature aussi profite de ce processus de transfert d'entropie. Des processus de vaporisation et de condensation ont lieu en permanence dans l'atmosphère. Si l'eau se vaporise à un endroit, elle y devient plus froide. La vapeur d'eau est transportée avec l'air vers un autre endroit où elle se condense. Elle s'y réchauffe.

**Congélation des mélanges**

On a pu voir plus haut que le potentiel chimique d'un liquide diminue lorsqu'une autre substance y est dissoute. L'eau salée a un potentiel chimique plus faible que celui de l'eau pure. C'est pourquoi la courbe entière pour l'eau dans un repère  $\mu-\vartheta$  a une position d'autant plus basse que plus de sel est dissous, Fig. 5.20. En conséquence, l'intersection des courbes  $\mu-\vartheta$  des phases liquide et solide se situe à des températures plus basses lorsque du sel est mis dans l'eau. Cela signifie que le point de fusion dépend de l'existence et de la quantité de sel dissous dans l'eau.



**Fig. 5.20** Plus la concentration en sel est élevée, plus la position de la courbe  $\mu-\vartheta$  de l'eau est basse.

**Si une substance étrangère est dissoute dans un liquide, la température de fusion va diminuer.**

Ce phénomène est utilisé lors du salage des routes en hiver. La glace sur la route fond bien que la température soit inférieure à 0°C.

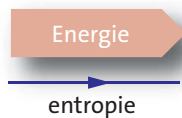
Leffet peut également être utilisé pour créer de façon très aisée des basses températures.

Mélangez de l'eau liquide et de petits morceaux de glace ou de neige. Comme les phases solide et liquide sont en équilibre, la température est de 0°C. Ajoutez ensuite une grande quantité de sel de cuisine et agitez le mélange. La température va descendre en dessous de -10°C. En ajoutant le sel, le potentiel chimique de l'eau liquide diminue. En conséquence, la glace fond. Comme plus d'entropie est nécessaire pour ce processus et comme aucune entropie n'est fournie de l'extérieur, la température diminue. La réduction de la température conduit à une augmentation du potentiel chimique de l'eau salée. Le processus de fonte s'arrête lorsque le potentiel chimique de l'eau salée devient égal au potentiel chimique de l'eau solide.

## 6 COURANTS COUPLÉS

### 6.1 Une substance – plusieurs porteurs d'énergie

L'énergie est toujours liée à un porteur d'énergie. Par conséquent, nous avons schématiquement représenté les transferts d'énergie comme montré sur la Fig. 6.1 : une flèche pour l'énergie et une autre pour le porteur d'énergie. Le porteur d'énergie est une des grandeurs de type-substance :



**Fig. 6.1** Illustration schématique d'un transfert d'énergie : une flèche pour l'énergie, une flèche pour le porteur d'énergie.

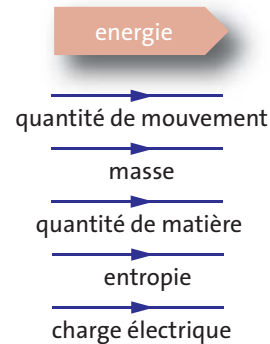
- quantité de mouvement  $p$
- masse  $m$
- quantité de matière  $n$
- entropie  $S$
- charge électrique  $Q$ .

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré des transferts d'énergie dans lesquels seulement un seul porteur d'énergie joue un rôle, c'est-à-dire *soit* de la quantité de mouvement *ou* de l'entropie *ou* de la charge électrique ... Le courant d'énergie était calculé selon l'une des équations suivantes :

- $P = v \cdot F$
- $P = \psi \cdot I_m$
- $P = \mu \cdot I_n$
- $P = T \cdot I_S$
- $P = \varphi \cdot I$ .

Nous avons prétendu que la totalité du processus consistait en l'écoulement de deux grandeurs physiques : l'énergie et *un* porteur d'énergie.

En fait, nous devons nous attendre à ce qu'il y ait plus qu'un unique porteur d'énergie ; que tous les porteurs d'énergie contribuent simultanément au courant d'énergie, Fig. 6.2.



**Fig. 6.2** En général, il y a plusieurs porteurs d'énergie.

Alors, le courant d'énergie est la somme des expressions  $v \cdot F$ ,  $\psi \cdot I_m$  etc.:

$$P = v \cdot F + \psi \cdot I_m + \mu \cdot I_n + T \cdot I_S + \varphi \cdot I. \quad (6.1)$$

En réalité, certains ou presque tous les termes sont égaux à zéro dans bien des cas d'intérêt pratique. Un tel terme peut être nul de deux façons : soit parce que le courant (le second facteur) est nul, ou bien parce que la force motrice (le premier facteur) est nulle.

#### Exemple : conduction de la chaleur dans une barre métallique

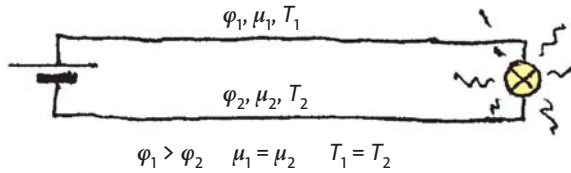
Il y a un courant d'entropie, la température est différente de zéro. Ainsi, le terme  $T \cdot I_S$  dans l'équation (6.1) est différent de zéro.

Cependant, aucune masse, aucune quantité de mouvement et aucune charge électrique ne s'écoulent. C'est pourquoi les termes  $v \cdot F$ ,  $\psi \cdot I_m$  et  $\varphi \cdot I$  sont nuls. En réalité, il y a un écoulement de substance parce que

## Une substance – plusieurs porteurs d'énergie

des particules, appelées phonons, s'écoulent avec l'entropie. Leur potentiel chimique, toutefois, est nul de telle sorte qu'également le terme  $\mu \cdot I_n$  ne contribue pas non plus au courant d'énergie.

Mais il y a une autre raison pour une simplification de l'équation (6.1). Pour la comprendre, examinons l'apport d'énergie à un appareil électrique, c'est-à-dire un problème que nous avons déjà abordé, Fig. 6.3.



**Fig. 6.3** Comme le potentiel chimique et la température des électrons dans la ligne aller et retour sont égaux, la quantité de matière et l'entropie ne contribuent pas au transfert net d'énergie.

Mais nous ne voulons pas seulement examiner le courant des deux grandeurs physiques « charge électrique » et « énergie » à ce stade. Dans les fils circule un courant de particules chargées négativement, les électrons. Les électrons ne transportent pas seulement de la charge électrique et de l'énergie, ils ont aussi de la masse, de la quantité de matière, de l'entropie et de la quantité de mouvement. En conséquence, tout un « faisceau » de courants est relié au courant d'électrons :

- un courant d'énergie
- un courant de charge électrique
- un courant de masse
- un courant de quantité de matière
- un courant d'entropie
- un courant de quantité de mouvement.

Pour calculer le courant d'énergie qui s'écoule avec les électrons, nous devons d'abord prendre en compte tous les porteurs d'énergie qui sont emportés avec le flux. Tous les termes de l'équation (6.1) contribuent au courant d'énergie.

Nous pouvons négliger la contribution du courant de masse, car la masse des électrons est très faible, ainsi que le courant de quantité de mouvement pour la même raison. Il reste à considérer le courant électrique (écoulement de charge électrique), le courant de quantité de matière et le courant d'entropie.

Mais il y a deux câbles reliés à notre appareil électrique, le câble « aller » et le câble « retour ». Les deux doivent être pris en compte pour calculer le courant d'énergie. Pour le câble « aller », nous avons :

$$P_1 = \varphi_1 \cdot I + \mu_1 \cdot I_n + T_1 \cdot I_S$$

et pour le câble « retour » :

$$P_2 = \varphi_2 \cdot I + \mu_2 \cdot I_n + T_2 \cdot I_S$$

L'énergie totale qui est fournie à l'appareil est la différence entre le courant d'énergie aller et le courant retour :

$$P = P_1 - P_2 = (\varphi_1 - \varphi_2) \cdot I + (T_1 - T_2) \cdot I_S + (\mu_1 - \mu_2) \cdot I_n \quad (6.2)$$

Mais à la sortie de l'appareil, les électrons ont

- la même température
- le même potentiel chimique qu'en entrée.

Ainsi,

$$T_1 = T_2 \\ \mu_1 = \mu_2$$

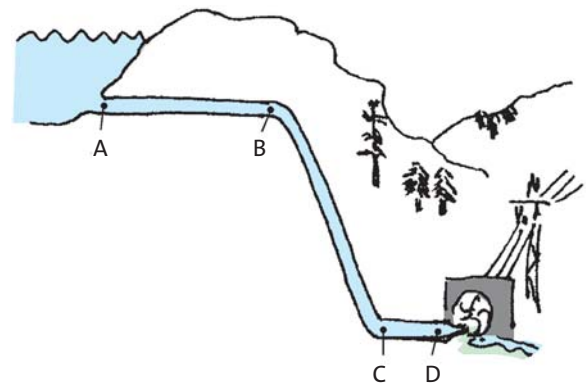
et

$$P = (\varphi_1 - \varphi_2) \cdot I$$

est ce qui reste dans l'équation (6.2), i.e. l'équation bien connue pour le courant d'énergie électrique.

Souvent, dans un écoulement d'une grandeur de type substance, l'énergie est transférée d'un porteur à un autre. Cela est clairement visible dans l'exemple suivant : l'apport d'énergie d'une centrale hydroélectrique en montagne qui tire parti d'une différence d'altitude, Fig. 6.4.

Nous suivons l'eau sur son chemin depuis le réservoir jusqu'à la roue à aubes de la turbine.



**Fig. 6.4** Entre A et B, la masse est le porteur d'énergie. Entre B et C, le porteur d'énergie est changé. Entre C et D, le porteur d'énergie est la quantité de matière.

Comme la température de l'eau demeure inchangée, l'entropie n'est pas concernée. De même, la charge électrique ne joue pas de rôle puisque l'eau n'est pas électriquement chargée. Ainsi, seules la masse, la quantité de matière et la quantité de mouvement sont pertinentes. Ainsi, l'équation (6.1) se réduit à

$$P = v \cdot F + \mu \cdot I_n + \psi \cdot I_m \quad (6.3)$$

Sur le chemin de A à B, la vitesse de l'eau est faible. Comme la pression est faible, le potentiel chimique est également faible. Seul le potentiel gravitationnel est élevé car la conduite est située à haute altitude.

Par conséquent, nous pouvons négliger les deux premiers termes dans la partie droite de l'équation (6.3) par rapport au troisième et obtenir :

$$P = \psi \cdot I_m$$

L'eau transporte de l'énergie entre A et B car son potentiel gravitationnel est élevé. Le porteur d'énergie est la masse.

Sur le chemin de B à C, le potentiel gravitationnel de l'eau diminue.

Si nous fixons le point zéro de l'altitude à l'emplacement de la centrale électrique, le potentiel gravitationnel y est également nul. La vitesse n'a pas changé sur le chemin de B à C, mais la pression et par conséquent le potentiel chimique a augmenté. Ainsi, l'équation (6.3) devient

$$P = \psi \cdot I_m$$

L'eau entre C et D transporte de l'énergie car son potentiel chimique est élevé. Le porteur d'énergie est la quantité de matière.

Nous examinons le chemin restant de l'eau à travers la buse de la turbine, de D à E, dans la vue agrandie de

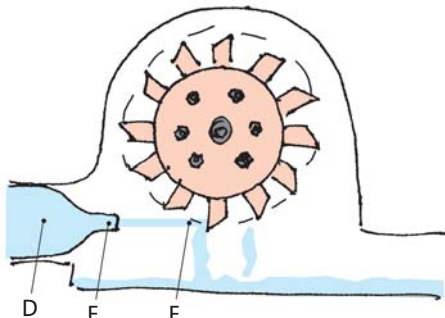


Fig. 6.5 Extrait de la Fig. 6.4. Entre D et E, le porteur d'énergie est changé. Entre E et F, la quantité de mouvement est le porteur d'énergie.

la Fig. 6.5. L'eau est accélérée dans la buse. Sa pression diminue au cours du processus.

Lorsqu'elle quitte la buse, la pression est devenue égale à la pression ambiante normale. Cela peut être négligé par rapport à la pression en amont de la buse.

Ainsi l'équation (6.3) devient

$$P = \mu \cdot I_n$$

L'eau transporte l'énergie de E à F parce que sa vitesse est élevée. Le porteur d'énergie est la quantité de mouvement.

Sur son parcours du réservoir vers la turbine, l'eau a transporté de l'énergie. Dans ce processus, l'énergie a eu trois porteurs différents. Elle a changé de porteur deux fois.

Nous pouvons utiliser le premier de ces changements de porteur, celui entre les points B et C, pour en déduire une relation générale importante : la dépendance à la pression du potentiel chimique dans les liquides. (Nous avons déjà vu la relation correspondante pour les gaz :  $\mu$  est une fonction logarithmique de la pression.)

Suivons une quantité d'eau de masse  $\Delta m$  sur son chemin de B à C. Au point B, elle transporte l'énergie

$$\Delta E = \psi \cdot \Delta m = g \cdot h \cdot \Delta m$$

(Le potentiel gravitationnel est  $\psi = g \cdot h$ .)

Quand elle arrive au point C, elle porte la même énergie, qui est calculée comme suit :

$$\Delta E = \mu \cdot \Delta n$$

En égalisant ces deux expressions, nous avons :

$$g \cdot h \cdot \Delta m = \mu \cdot \Delta n$$

Nous en tirons l'expression du potentiel chimique :

$$\mu = g \cdot h \cdot \frac{\Delta m}{\Delta n}$$

Utilisons maintenant l'expression donnant la pression gravitationnelle pour remplacer l'altitude  $h$  par la pression  $p$ . La pression gravitationnelle est

$$p = \rho \cdot g \cdot h$$

Nous remplaçons également  $\rho$  par  $\Delta m / \Delta V$ .

$$\mu(p) = p \cdot \frac{\Delta V}{\Delta m} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta n}$$



## Plusieurs forces motrices

Après avoir éliminé  $\Delta m$ , nous obtenons :

$$\mu(p) = p \cdot \frac{\Delta V}{\Delta n}$$

Le potentiel chimique pour les liquides est proportionnel à la pression. Le facteur de proportionnalité est le volume molaire  $\Delta V/\Delta n$ .

### Exercices

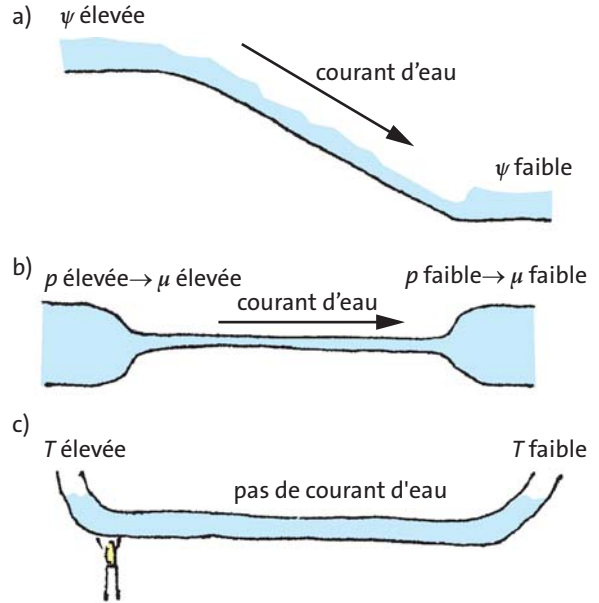
1. Quelles grandeurs de type substance s'écoulent avec l'eau qui meut un moulin à eau ? Laquelle de ces grandeurs est-elle responsable du transfert d'énergie vers la roue à aube ? Pourquoi les autres grandeurs ne jouent-elles pas de rôle ?
2. Quel « moteur » délivre de l'énergie en provenance de l'eau de telle sorte que seule la vitesse de l'eau change ? (Il existe de telles machines. Si vous ne les connaissez pas, essayez de les inventer.) Quel est le porteur d'énergie pertinent ?
3. Pour la machine à air comprimé de la section 4.5, seul le terme chimique  $(\mu_1 - \mu_2) \cdot I_n$  doit être considéré pour calculer l'énergie échangée. Pourquoi ?
4. Une pompe pousse 12 litres d'eau par seconde dans un réseau d'alimentation en eau avec une surpression de 4,5 bar. Combien d'énergie consomme la pompe ? (Calculez d'abord le débit de matière ainsi que les potentiels chimiques à l'entrée et à la sortie de la pompe.)

## 6.2 Plusieurs forces motrices

Pour faire s'écouler un courant tout en étant entravé par une résistance, nous avons besoin d'une force motrice.

La différence de potentiel électrique est une force motrice pour un courant électrique ; une différence de température est une force motrice pour un courant d'entropie, etc.

Mais quel type de force motrice est nécessaire pour faire circuler tout un ensemble de tels courants ? Examinons à nouveau le cas de l'eau. L'eau a de la masse, de la quantité de matière, de l'entropie et de la quantité de mouvement comme porteurs d'énergie. Pour déplacer le courant d'eau, nous pouvons maintenant « tirer » sur n'importe laquelle de ces grandeurs, ou tout au moins nous pouvons essayer. Si nous utilisons, par exemple, la masse, Fig. 6.6a, cela marche : l'eau s'écoule vers le bas de la montagne parce qu'une différence de potentiel gravitationnel tire la masse de l'eau. Ou bien nous utilisons la quantité de matière, qui marche aussi bien, Fig. 6.6b : l'eau s'écoule de la gauche, où le potentiel chimique est élevé (parce que la pres-



**Fig. 6.6** (a) Une différence de potentiel gravitationnel tire sur la masse de l'eau. (b) Une différence de potentiel chimique tire sur la quantité de matière de l'eau. (c) Une différence de température ne produit pas un courant d'eau.

sion est grande) vers la droite, où il est bas. Essayons aussi avec l'entropie, Fig. 6.6c. Bien que la différence de température cause un courant d'entropie, celui-ci traverse simplement l'eau sans l'entraîner.

Cet exemple montre que les différentes grandeurs de type substance sont *couplées* l'une avec l'autre plus ou moins fortement. Le couplage entre la quantité de matière et la masse est *fort*. La masse de l'eau ne peut pas se déplacer sans entraîner avec elle la quantité de matière. L'entropie, au contraire, peut simplement « glisser » à travers la masse et la quantité de matière. Il semble qu'il n'y ait pas de couplage. Nous verrons plus tard qu'il y a aussi dans ce cas un *léger* couplage. Cependant, il est beaucoup plus faible que celui entre la masse et la quantité de matière. Pour les substances chargées, telles que les électrons et les ions, le couplage entre la quantité de matière et la charge électrique est également fort.

Examinons un exemple concret. Dans un système de chauffage central, l'entropie doit être transportée de la chaudière vers les radiateurs. Pour cela, l'eau dans la chaudière est chauffée, c'est-à-dire qu'elle est chargée avec de l'entropie. Puis, l'eau doit aller vers les radiateurs. Cela est effectué au moyen d'une pompe. La pompe crée une différence de pression et ainsi une différence de potentiel chimique. Cette dernière agit sur

la quantité de matière et pousse l'eau à travers les tuyauteries. L'entropie est entraînée dans ce processus. Elle ne serait pas transportée s'il n'y avait aucun couplage entre quantité de matière et entropie. Comme le couplage est faible, l'entropie peut être facilement chargée sur l'eau dans la chaudière et ensuite déchargée dans les radiateurs.

### 6.3 Equilibres

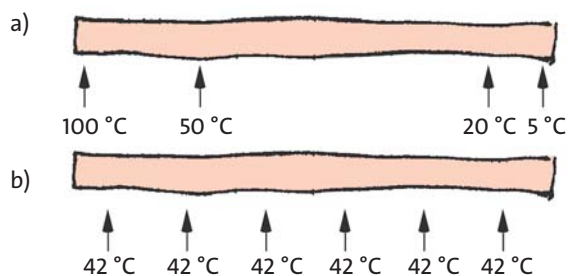
#### Equilibres simples

Les équilibres que nous avons vus jusqu'à maintenant étaient toujours associés à deux systèmes A et B.

Chaque fois qu'il y a une liaison conduisant la chaleur entre deux corps A et B, il y a un courant d'entropie jusqu'à ce que les deux températures de A et de B soient devenues égales. L'état qui est atteint dans ce cas est appelé équilibre thermique.

De la même façon, nous avons défini ce que nous entendons par équilibre électrique et équilibre chimique : l'état dans lequel deux potentiels électriques ou deux potentiels chimiques sont devenus égaux.

Toutefois, nous n'avons pas à nous limiter à deux valeurs de température, deux valeurs de potentiel électrique ou deux valeurs de potentiel chimique. La barre sur la Fig. 6.7a a une température différente en chaque point  $x$ . Si nous la laissons à elle-même pendant un certain temps, les températures vont s'égaliser.



**Fig. 6.7** (a) La barre a une température différente en chaque point  $x$ . (b) Après un certain temps, la température est identique en tous points.

A la fin, toutes les valeurs de température seront égales, Fig. 6.7b. Il y a un équilibre thermique entre toutes les parties de la barre.

Equilibre thermique :  $T(x) = \text{const}$

De la même manière nous pouvons généraliser la définition de l'équilibre chimique et électrique :

Equilibre chimique :  $\mu(x) = \text{const}$

Equilibre électrique :  $\varphi(x) = \text{const}$

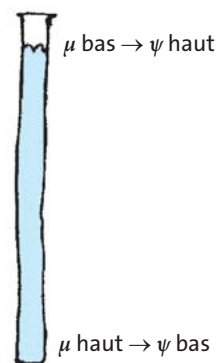
Le potentiel gravitationnel a également tendance à s'équilibrer de telle sorte qu'un équilibre en résulte. Nous appelons cela l'équilibre gravitationnel.

Equilibre gravitationnel :  $\psi(x) = \text{const}$

#### L'équilibre gravito-chimique

En définissant les différents équilibres, nous avons négligé le fait que les différentes grandeurs de type-substance sont couplées entre elles. Cela était le cas dans les exemples vus précédemment. Cependant, il existe des processus pour lesquels ce couplage a un impact particulier sur la formation d'un équilibre.

La Fig. 6.8 montre un récipient rempli d'eau : un tube vertical fermé en bas. Pourquoi l'eau dans le tuyau ne s'écoule-t-elle pas vers le haut, puisque la pression au fond est plus élevée qu'au sommet ? Nous pourrions écarter cette question en la considérant comme absurde. Mais la réponse manquerait encore. Gardez à l'esprit que nous croyons en la validité générale des lois de la physique.



**Fig. 6.8** La différence de potentiel chimique entraîne chaque portion d'eau vers le haut, le potentiel gravitationnel l'entraîne vers le bas. La force motrice totale est nulle, il y a équilibre gravito-chimique.

On peut simplement répondre à cette question par une seconde question : pourquoi l'eau dans le tube ne tombe-t-elle pas, étant donné que le potentiel gravitationnel est plus élevé en haut qu'en bas ?

Vous voyez que les deux questions ensemble fournissent la réponse. Deux forces motrices tirent sur l'eau : la différence de potentiel chimique la tire vers le haut, la différence de potentiel gravitationnel vers le bas.

## Equilibres

Les deux forces motrices se compensent l'une l'autre. Chaque portion de l'eau n'est ni en équilibre chimique ni en équilibre gravitationnel. Elle est dans un état d'équilibre qui survient de l'action simultanée de la gravitation et d'une force motrice chimique. Nous disons que l'eau est en *équilibre gravito-chimique*.

Pour l'équilibre gravito-chimique, nous pouvons formuler une condition de la même manière que nous l'avons fait pour les équilibres simples au début de cette section :

Equilibre gravito-chimique :

$$\mu(x) + M \cdot \psi(x) = \text{const}$$

Dans le terme de gauche de l'équation se trouve donc la somme du potentiel chimique et du potentiel gravitationnel.

Le rapport  $M = m/n$ , qui est la masse molaire, assure que les unités de mesure des deux termes de la somme sont identiques.

Appliquons la condition d'équilibre gravito-chimique à l'air atmosphérique. Nous supposons donc que la température est la même dans toute l'atmosphère. (Cette hypothèse n'est pas très réaliste. Nous savons en effet que la température décroît vers les hautes altitudes. Cependant, le résultat est assez bon.)

Notons  $h$  la coordonnée de position et formulons la condition d'équilibre comme suit :

$$\mu(h) + M \cdot \psi(h) = \mu(h_0) + M \cdot \psi(h_0)$$

Ici,  $h_0$  est la valeur de l'altitude de la surface de la Terre. Pour le potentiel gravitationnel, nous remplaçons par

$$\psi(h) - \psi(h_0) = g \cdot (h - h_0)$$

et pour le potentiel chimique

$$\mu(h) - \mu(h_0) = \mu(p) - \mu(p_0) = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$

Nous obtenons

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} = -M \cdot g \cdot (h - h_0)$$

En divisant par  $R \cdot T$ , nous avons

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-M \cdot g \cdot (h - h_0)}{R \cdot T}$$

Maintenant, nous mettons le terme de gauche et celui de droite en argument de la fonction exponentielle (nous calculons que « e à la puissance du terme de gauche est égal à e à la puissance du terme de droite ») :

$$e^{\ln \frac{p}{p_0}} = e^{\frac{-M \cdot g \cdot (h - h_0)}{R \cdot T}}$$

Comme le terme de gauche se simplifie en  $p/p_0$  nous avons :

$$\frac{p}{p_0} = e^{\frac{-M \cdot g \cdot (h - h_0)}{R \cdot T}}$$

Puis nous tirons parti du fait que le point zéro de la coordonnée d'altitude peut être librement choisi. Nous définissons ainsi que la surface de la Terre est le point zéro de l'altitude. Soit,

$$h_0 = 0.$$

Enfin, nous multiplions cette dernière équation par  $p_0$  et obtenons notre résultat final

$$p = p_0 \cdot e^{\frac{-M \cdot g \cdot h}{R \cdot T}}$$

La pression atmosphérique décroît exponentiellement avec l'altitude.

La Fig. 6.9 montre le graphe de  $p(h)$ .

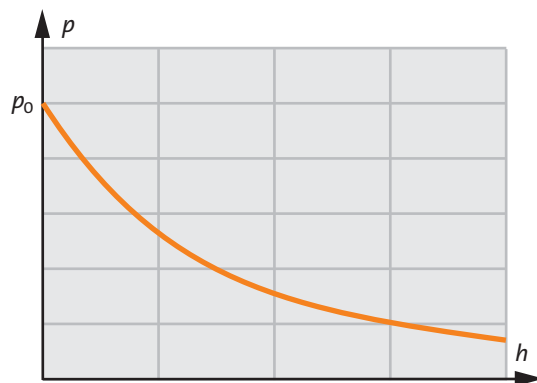
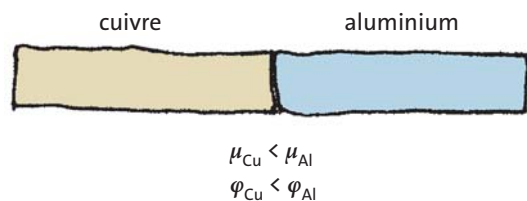


Fig. 6.9 La pression atmosphérique en fonction de l'altitude.

## L'équilibre électro-chimique

La Fig. 6.10 montre deux conducteurs électriques qui sont en contact l'un avec l'autre. Celui de gauche est en cuivre, celui de droite en aluminium. Dans les deux conducteurs, des porteurs de charge se déplacent librement : les électrons.

Or, le potentiel chimique des électrons dans ces deux environnements différents est différent, voire Tab.6.1 : dans le cuivre, il est approximativement 15 kG plus faible que dans l'aluminium. Mais ne de-



**Fig. 6.10** Le potentiel chimique des électrons est plus faible dans le cuivre que dans l'aluminium. Des électrons s'écoulent de l'aluminium vers le cuivre jusqu'à ce que la force motrice électrique soit équilibrée par la force motrice chimique.

	$\mu$ en kG
Cu	0
Na	198
Mg	73
Al	14,4
Fe	8,68
Zn	15,4
Ag	9,65
Pb	38,6

**Tab. 6.1** Potentiel chimique des électrons dans différents métaux

vrait-il pas y avoir un courant d'électrons de la droite vers la gauche, de l'aluminium vers le cuivre, dans ce cas ?

C'est exactement ce qui se passe au moment où le cuivre est mis en contact avec l'aluminium – toutefois, le courant ne circule que pendant un très court instant. Lorsque les électrons passent de l'aluminium initialement neutre vers le cuivre initialement neutre, les deux métaux se chargent électriquement – le cuivre négativement, l'aluminium positivement. Cela, à son tour, crée une différence de potentiel électrique, qui attire les électrons dans la direction opposée à la différence de potentiel chimique.

Les électrons ne circulent de l'aluminium vers le cuivre que jusqu'à ce que la force motrice électrique émergente soit équilibrée par la force motrice chimique. Bien qu'il y ait une tension électrique, aucun courant électrique ne circule. Ce type de tension électrique est appelée *tension de contact*.

Ainsi, il en résulte un état d'équilibre qui est dû à la combinaison d'une force motrice électrique et d'une force motrice chimique. Nous pouvons dire que les électrons sont dans un *équilibre électro-chimique*.

A nouveau, nous pouvons écrire une condition d'équilibre.

Equilibre électro-chimique :

$$\mu(x) + q \cdot \varphi(x) = \text{const}$$

Dans le terme de gauche, se trouve la somme du potentiel chimique et du potentiel électrique.

Le rapport  $q = Q/n$ , la charge molaire, garantit que les unités de mesure des deux termes sont égales.

$q$  est étroitement liée à une grandeur physique que vous avez peut-être rencontrée en cours de chimie.

Considérons une substance électriquement chargée dont les particules portent une charge élémentaire positive, par exemple les ions  $\text{H}^+$ . Pour cette substance, nous avons :

$$q = \frac{\text{charge élémentaire}}{\text{quantité de matière élémentaire}}$$

$$= \frac{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}} = 96500 \text{ C/mol.}$$

Cette constante est appelée

Constante de Faraday :  $F = 96\,500 \text{ C/mol}$

Pour les substances dont les particules portent une charge élémentaire négative, telles que les électrons, nous avons

$$q = -F,$$

pour les substances dont les particules portent deux charges élémentaires (positives), on obtient

$$q = 2 F$$

etc. En généralisant, nous pouvons écrire

$$q = z \cdot F,$$

où  $z$  est un entier positif ou négatif qui indique combien de charges élémentaires sont portées par les particules.

Pour les électrons,  $z = -1$ , pour les ions  $\text{H}^+$ ,  $z = +1$  et pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $z = +2$ .

Nous écrivons la condition pour l'équilibre électro-chimique en utilisant la constante de Faraday :

$$\mu(x) + z \cdot F \cdot \varphi(x) = \text{const} \quad (6.4)$$

Grâce à cette relation, nous pouvons calculer la différence de potentiel électrique entre deux corps en contact l'un avec l'autre, à condition de connaître la différence de potentiel chimique.

Exercices

1. Décrivez un processus dans lequel  $\mu(x) = \text{const}$  est vérifié.
2. Décrivez un processus dans lequel  $\varphi(x) = \text{const}$  est vérifié.
3. Décrivez un processus dans lequel  $\psi(x) = \text{const}$  est vérifié.
4. On peut aussi définir un équilibre de mouvement. Quelle en est la condition ? Décrivez un processus dans lequel cet équilibre s'établit.
5. Vérifiez la validité de la condition équilibre gravito-chimique dans les liquides. Utilisez la formule de dépendance à la pression du potentiel chimique à la fin de la section 6.1 ainsi que l'équation pour la pression hydrostatique.
6. Tracez la pression atmosphérique en fonction de l'altitude. Comment le graphe  $p(h)$  change-t-il pour une atmosphère sur une autre planète ? (Supposez que la pression au sol est la même que sur Terre.) A quoi ressemblerait ce graphe si l'atmosphère était composée de  $\text{CO}_2$  pur ? (Supposez à nouveau que la pression au sol est la même.) Comment change le graphe lorsque la température augmente ? Répondez à ces questions de manière qualitative.
7. Calculez la pression atmosphérique à une altitude de 4000 m.
8. Le Tab.6.1 contient le potentiel chimique des électrons dans différents métaux. Le point zéro du potentiel chimique a été fixé de telle sorte que  $\mu = 0$  pour le cuivre. Calculez la tension de contact entre un morceau de cuivre et un morceau de sodium qui sont en contact l'un avec l'autre. Calculez la tension entre l'aluminium et le plomb.
9. Quelqu'un propose un *perpetuum mobile* : un corps fait de cuivre et un corps fait d'aluminium sont mis en contact l'un avec l'autre. Une tension électrique de contact apparaît entre les deux. Puis une petite lampe est connectée aux deux corps. La lampe – dit-il – s'allumera. Commentez.

## 6.4 Convertisseurs d'énergie thermoélectrique

Alors que la quantité de matière  $n$ , la masse  $m$  et la charge électrique  $Q$  sont étroitement couplées les unes aux autres, l'entropie peut « glisser » sur les autres grandeurs. Mais cela ne signifie pas qu'il n'y a pas de couplage du tout. Elle est couplée à la masse et à la quantité de matière — mais pas très fermement. Il en va de même pour la quantité de mouvement. De nombreux phénomènes sont basés sur des couplages aussi lâches. Nous allons examiner de plus près l'un d'entre eux : *l'effet thermoélectrique*.

Un conducteur électrique est chauffé à une extrémité et refroidi à l'autre, Fig.6.11. En conséquence, un courant d'entropie circule du chaud vers le froid. Ce courant d'entropie est, bien que faiblement, couplé aux électrons. Il cherche à emporter les électrons avec leur

charge électrique, leur masse et leur quantité de matière.

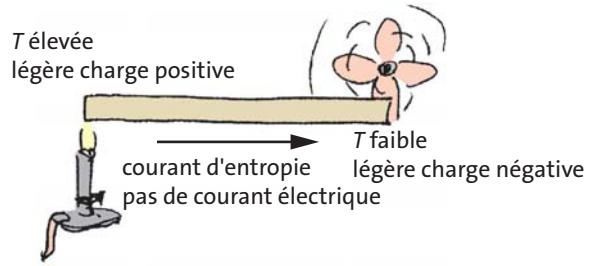


Fig. 6.11 Un courant d'entropie s'écoule de gauche à droite. Tout en « glissant sur les électrons », il les entraîne légèrement vers la droite : la barre est chargée négativement à l'extrémité droite, et positivement à l'extrémité gauche.

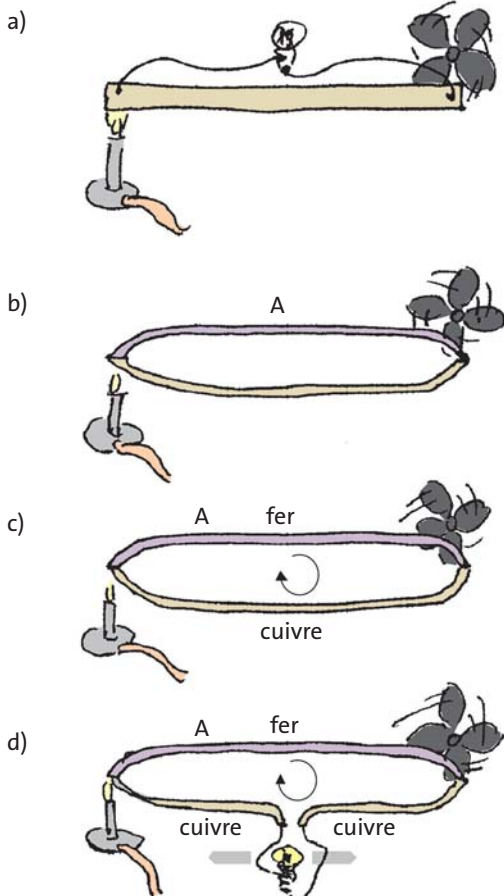
Le processus peut également être imaginé comme suit, Fig. 6.12 : vous balayez un sol quelque peu rugueux. Le balai emporte la saleté, mais pas complètement. Le « courant du balai » et le « courant de la saleté » sont couplés l'un à l'autre, mais le couplage est lâche. C'est pourquoi vous devez passer le balai plusieurs fois sur le sol afin d'enlever toute la saleté. Vous voyez l'analogie ? Balai ↔ entropie et saleté ↔ charge électrique.



Fig. 6.12 Le balai n'est que faiblement couplé à la saleté. C'est pourquoi il doit être passé plusieurs fois sur le sol.

Que va-t-il se passer dans le cas de notre conducteur électrique ? L'entropie transporte d'abord la charge électrique dans une certaine mesure. Cependant, cela conduit à la création d'une différence de potentiel électrique entre les extrémités du conducteur, qui agit comme une contre force motrice pour les électrons. Lorsque la force motrice thermique et la force motrice électrique deviennent égales, ce qui se produit après un temps très court, les électrons cessent de se déplacer. L'entropie, quant à elle, continue à circuler car elle n'est pas fermement couplée aux électrons.

Essayons de faire quelque chose d'utile de ce phénomène : une source d'énergie électrique. Nous pourrions penser qu'il suffit de connecter deux fils aux deux extrémités du conducteur qui mène, par exemple, à une lampe pour allumer cette lampe, Fig. 6.13a. Vraiment ?



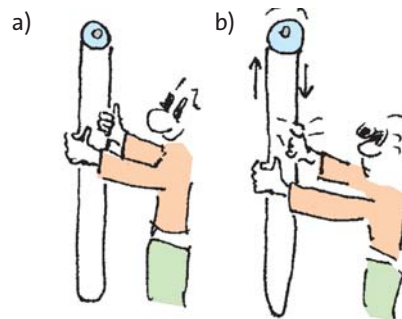
**Fig. 6.13** (a) Le circuit électrique est fermé. La lampe s'allume-t-elle ? (b) Circuit électrique sans lampe. Dans la branche inférieure comme dans la branche supérieure du circuit électrique, les électrons sont poussés vers la droite. Il n'y a pas de force motrice qui pousse les électrons dans un sens circulaire. (c) Le couplage entre l'entropie et la charge électrique est plus fort dans le fer que dans le cuivre. Les électrons sont entraînés dans le sens des aiguilles d'une montre. (d) La lampe s'allume.

Tout d'abord, nous retirons la lampe du circuit électrique, Fig. 6.13b, pour obtenir un circuit électrique court-circuité dans lequel il devrait y avoir un courant électrique — c'est du moins ce que nous attendons. Or, ce n'est pas du tout le cas. Dans la connexion inférieure

B, il se passe la même chose que dans la connexion supérieure A : l'entropie essaie d'entraîner la charge électrique de gauche à droite, c'est-à-dire de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide. Dans les deux parties A et B du circuit électrique, nous avons une force motrice du chaud vers le froid. En A, la force motrice essaie de déplacer les électrons dans le sens des aiguilles d'une montre. En B, elle essaie de les déplacer dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Les deux effets se compensent. Les électrons se rassemblent un peu sur l'extrémité froide mais ne sont pas déplacés dans un sens circulaire. Par conséquent, notre invention ne fonctionne pas.

Mais il en faut juste un peu plus pour que cela marche. Il suffit de réaliser les connexions A et B avec des métaux différents, par exemple A en fer et B en cuivre, Fig. 6.13c. Les forces motrices en A et B ne sont plus également fortes car le couplage de l'entropie à la charge électrique est maintenant différent dans les deux matériaux. Dans notre cas, il est presque dix fois plus fort dans le fer que dans le cuivre. L'entropie entraîne les électrons plus fortement dans la partie en fer que dans la partie en cuivre. L'entraînement dans le fil de fer « gagne » sur celui du fil de cuivre. Les électrons se déplacent dans le sens des aiguilles d'une montre.

Au cas où vous n'auriez pas encore bien compris ce problème, regardez la comparaison sur la Fig. 6.14. Une corde en boucle fermée est suspendue à une poulie.



**Fig. 6.14** Le personnage tire la corde avec ses mains sur le côté droit et sur le côté gauche. (a) L'effet d'entraînement est le même à droite et à gauche, la corde ne bouge pas. (b) A droite, l'effet d'entraînement est plus fort. La corde se déplace dans le sens des aiguilles d'une montre.

Vous essayez de mettre la corde en mouvement en laissant vos mains glisser sur la corde du haut vers le bas. Vous tirez des deux côtés avec le même effort. Comme vous tirez simultanément à gauche et à droite avec la même force, la corde ne bouge pas.

## Convertisseur d'énergie électrochimique

Maintenant, faites en sorte que le couplage entre la main et la corde soit différent des deux côtés en tirant un peu plus fort sur la droite. L'effet d'entraînement de la main droite est maintenant plus fort et la corde commence à bouger dans le sens des aiguilles d'une montre.

Vous voyez l'analogie ? Mains  $\leftrightarrow$  entropie et corde  $\leftrightarrow$  charge électrique.

L'effet de transport entre l'entropie et la charge électrique est appelé *effet thermoélectrique* ; le mécanisme de la Fig. 6.13d est appelé *thermocouple*.

Les tensions qui sont créées avec un thermocouple ne sont cependant que de quelques mV. Pour allumer réellement une lampe, de nombreux thermoéléments doivent être connectés en série.

Le thermocouple est un convertisseur d'énergie, Fig. 6.15a. L'énergie entre avec l'entropie et sort avec la charge électrique.

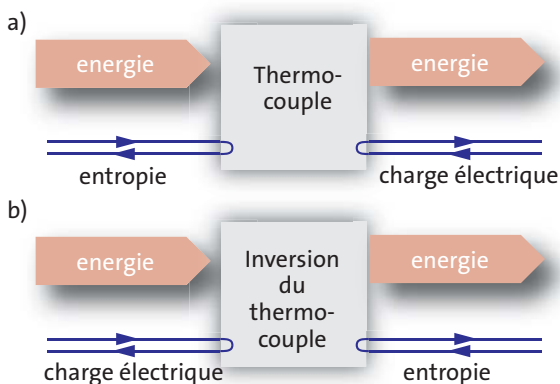


Fig. 6.15 Le thermocouple (a) et son inversion (b) comme échangeurs d'énergie.

Le dispositif fonctionne également dans le sens inverse, Fig. 6.15b : si un courant électrique est conduit à travers un circuit électrique composé de deux parties de matériaux différents, Fig. 6.16, l'un des contacts se réchauffera et l'autre se refroidira. Le dispositif fonctionne donc comme une pompe à chaleur.

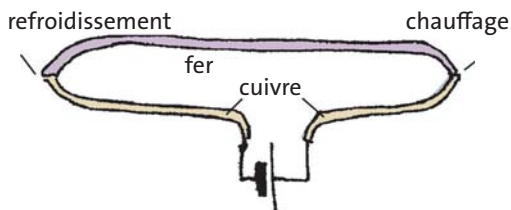


Fig. 6.16 Le courant électrique essaie d'entraîner l'entropie. Le couplage est plus fort en haut qu'en bas. Sur le contact de droite, l'entropie s'accumule ; à partir du contact gauche, le courant d'électron tire l'entropie au loin.

Les thermocouples présentent certains avantages par rapport aux autres convertisseurs d'énergie thermoélectrique : ils sont faciles à produire et sont robustes. Un inconvénient important est leur faible efficacité, qui n'atteint que 10 %.

La principale application de l'effet thermoélectrique dans le sens illustré à la Fig. 6.15a se trouve dans les capteurs pour des thermomètres : l'un des contacts est situé à la température ambiante que l'on suppose connue, l'autre contact est le capteur réel. Un grand avantage par rapport aux autres types de thermomètres est le fait qu'un tel contact entre deux fils résiste à des températures très élevées et aussi très basses.

Il existe également des applications pour la version inverse, Fig. 6.15b. L'effet thermoélectrique est utilisé pour le refroidissement. Si l'on n'a besoin que d'un léger effet de refroidissement, on peut faire abstraction du rendement défavorable. L'avantage est que l'appareil nécessaire est bon marché, fonctionne silencieusement et ne nécessite aucun entretien.

### Exercice

1. Il existe des conducteurs électriques dont les porteurs de charge sont chargés positivement. (Il s'agit des électrons dits de défaut que vous avez peut-être déjà vus à une autre occasion). Ce fait peut être utilisé pour construire de meilleurs thermocouples que ceux décrits dans le texte. Pourquoi ?

## 6.5 Convertisseur d'énergie électrochimique

Les cellules électrochimiques sont des dispositifs qui transfèrent l'énergie du porteur quantité de matière au porteur charge électrique, ou de la charge électrique

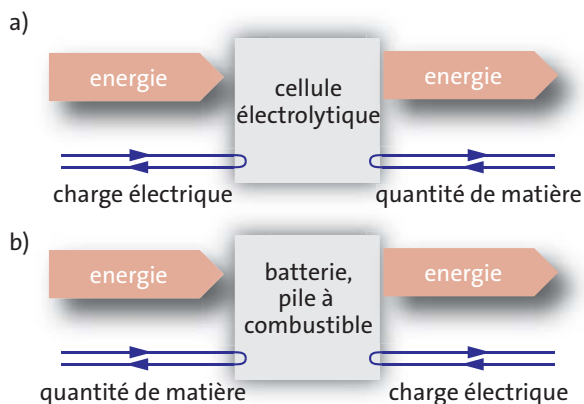
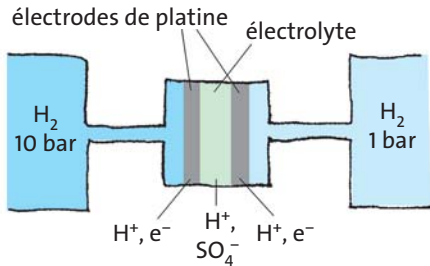


Fig. 6.17 Cellule électrolytique (a) et batterie (b)

vers la quantité de matière, Fig. 6.17. Elles existent en d'innombrables versions portant des noms différents. Si une telle cellule fonctionne comme indiqué à la Fig. 6.17a, elle est appelée cellule électrolytique. Lorsqu'elle fonctionne comme dans la Fig. 6.17b, on l'appelle batterie ou pile à combustible, etc. Certains de ces dispositifs fonctionnent dans un sens ou dans l'autre, de manière alternée. La batterie d'accumulateurs de la voiture en est un exemple.

Tous ces dispositifs ou « cellules » ont une structure légèrement différente. L'essence de leur fonctionnement est cependant la même dans tous les cas. Dans ce qui suit, nous essayons de le comprendre à l'aide d'un système difficile à réaliser pour des raisons techniques mais qui illustre bien le principe de fonctionnement.

Cette cellule utilise la différence de potentiel chimique par lequel un gaz — dans notre cas l'hydrogène — se détend, Fig. 6.18.



**Fig. 6.18** Cellule électrochimique. Le potentiel chimique de l'hydrogène est plus élevé dans le réservoir de gauche que dans celui de droite.

Dans un premier réservoir, il y a de l'hydrogène à une pression élevée telle que 10 bar. Dans un second, la pression de l'hydrogène est de 1 bar.

À son extrémité gauche, la cellule a une entrée pour l'hydrogène à haute pression, et à son extrémité droite une sortie pour l'hydrogène à basse pression. En raison de la différence de pression et donc de la différence de potentiel chimique, l'hydrogène tente de s'écouler à travers la cellule. Cependant, il est entravé dans cette tentative.

Derrière l'entrée, il y a une paroi en platine, appelée une *électrode*. Une électrode similaire se trouve du côté de la sortie.

L'une des caractéristiques du platine est sa capacité à absorber l'hydrogène. Il n'y a pas assez d'espace pour les molécules d'hydrogène relativement grosses entre les atomes de platine, mais les molécules d'hydrogène se désintègrent en électrons et protons dès qu'elles entrent, et ces particules peuvent se déplacer relativement librement dans le platine.

Entre les électrodes de platine se trouve un acide, par exemple l'acide sulfurique, et cet acide n'est pas perméable à l'hydrogène, du moins pas sans astuce. Nous devons tenir compte de la propriété suivante des acides :

Les acides sont des conducteurs pour les protons et des isolants pour les électrons.

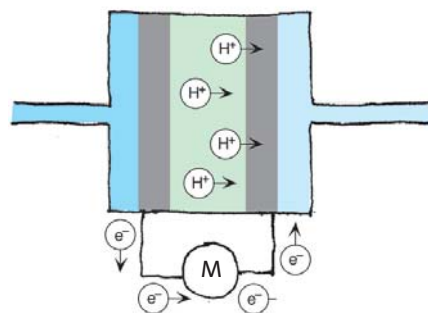
L'hydrogène essaie de se déplacer de gauche à droite. Chaque atome d'hydrogène contient un proton et un électron. Dans le platine, le proton et l'électron sont séparés l'un de l'autre. Les électrons ne peuvent pas pénétrer dans l'acide. Mais les protons ne pourraient-ils pas au moins suivre la force motrice chimique et s'écouler vers la droite ? En fait, il se produira quelque chose que nous connaissons déjà : au tout début, une petite quantité de protons traversera l'acide de l'électrode de platine de gauche à celle de droite. Il en résulte une différence de potentiel électrique qui agit comme une force motrice pour les protons dans la direction opposée. Après un temps très court, les deux forces motrices se neutralisent et le courant des protons s'arrête. Il y a un équilibre électrochimique pour les protons. Cela signifie que le potentiel électrique de la partie gauche de l'électrode de platine est plus élevé que celui de la partie droite.

Il est maintenant facile de trouver un chemin de gauche à droite pour les électrons également : il suffit de relier les électrodes de platine avec un fil de cuivre.

(Nous venons de voir que le platine est une exception ; il conduit à la fois les électrons et les protons).

La plupart des métaux sont des conducteurs pour les électrons et des isolants pour les protons.

Ce courant d'électrons peut être conduit à travers n'importe quel dispositif qui consomme de l'énergie électrique, Fig. 6.19.



**Fig. 6.19** Le circuit électrique est fermé.



## Convertisseur d'énergie électrochimique

On aurait également pu relier les deux réservoirs d'hydrogène par une turbine. Alors, l'énergie, qui correspond à la différence de potentiel chimique, aurait été captée par la turbine, Fig. 6.20.

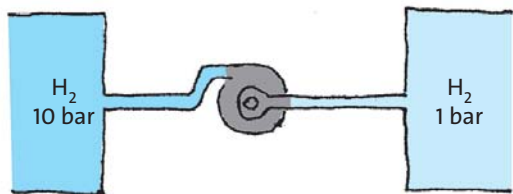


Fig. 6.20 La différence de potentiel chimique peut être utilisée directement pour actionner une turbine.

En fait, nous avons réalisé le transfert de l'hydrogène de gauche à droite d'une manière différente : nous avons conduit les deux composants de l'hydrogène — protons et électrons — sur des chemins différents et nous avons capté l'énergie dans le fil.

Cependant, la cellule décrite dans cette section ne fonctionne pas bien dans la pratique car le platine n'est pas un aussi bon conducteur pour les protons que nous l'avions supposé.

Une cellule très similaire à la nôtre est la cellule à concentration. Elle utilise la différence de potentiel chimique de substances dissoutes à des concentrations différentes. Bien que les piles à concentration fonctionnent, elles ont un très mauvais rendement. Les très bonnes cellules — batteries de voiture, la plupart des cellules des appareils électriques et électroniques — tirent parti de réactions chimiques plus complexes. Une réaction chimique est également pilotée par une différence de potentiel chimique. Ces piles sont disposées de manière à ce que les réactifs soient physiquement séparés les uns des autres. Ils ne peuvent se réunir que si l'une des substances est décomposée en électrons et en ions dans ou sur une électrode. Les ions passent par l'électrolyte, les électrons par le fil du courant électrique externe.

Il n'est pas difficile de calculer la tension électrique qui est créée par notre pile à hydrogène. Nous considérons la pile dans un circuit qui n'est pas fermé. Les protons sont alors en équilibre électro-chimique et nous pouvons appliquer l'équation (6.4). La somme

$$\mu + z \cdot F \cdot \varphi$$

doit avoir la même valeur pour l'électrode de platine de gauche et pour celle de droite :

$$\mu_{\text{gauche}} + z \cdot F \cdot \varphi_{\text{gauche}} = \mu_{\text{droite}} + z \cdot F \cdot \varphi_{\text{droite}}$$

Nous notons les différences de potentiel

$$\begin{aligned} \mu_{\text{gauche}} - \mu_{\text{droite}} &= \Delta\mu, \\ \varphi_{\text{gauche}} - \varphi_{\text{droite}} &= \Delta\varphi \end{aligned}$$

Nous obtenons

$$\Delta\varphi = -\frac{\Delta\mu}{z \cdot F}.$$

D'après notre formule logarithmique, la différence de potentiel chimique est

$$\Delta\mu = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0}.$$

Avec

$$\begin{aligned} p &= 10 \text{ bar}, \\ p_0 &= 1 \text{ bar}, \\ R \cdot T &= 2500 \text{ G}, \\ z &= 1, \\ F &= 96500 \text{ C/mol} \end{aligned}$$

nous avons

$$\Delta\varphi = 0,06 \text{ V}.$$

### Exercice

1. La pile à hydrogène que nous avons analysée à titre d'exemple crée une tension faible, ce qui est décevant. Quelle devrait être la pression dans le réservoir pour créer une tension de 1 V ?

## 7 RAYONNEMENT THERMIQUE

### 7.1 La lumière a de l'entropie

Un corps chaud, par exemple un bloc de métal, se refroidit de lui-même, son entropie s'écoule vers l'environnement — vers l'air ambiant et vers la surface sur laquelle il se trouve. Nous voudrions maintenant essayer d'empêcher ce processus de refroidissement. Nous pourrions penser que c'est très facile : nous mettons le bloc dans le vide, Fig. 7.1. Là, l'entropie ne pourra plus s'échapper à travers l'air. De plus, nous le suspendons avec des fils fins qui ne représentent qu'une fuite thermique insignifiante.

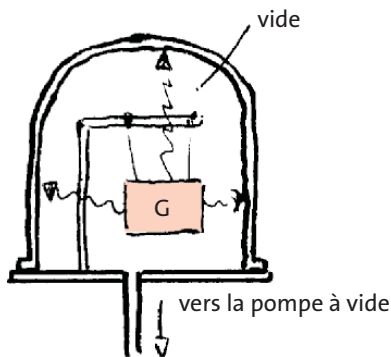


Fig. 7.1 Un corps est suspendu dans le vide. Bien qu'il n'y ait pratiquement aucune connexion conductrice de chaleur avec l'environnement, il se refroidit rapidement.

Nous faisons une observation étonnante : malgré nos précautions, la cloche à vide commence à être nettement chaude et le bloc se refroidit (ce que nous pouvons constater dès que nous le ressortons). En d'autres termes : tant l'entropie que l'énergie du corps ont diminué. Comme ni l'une ni l'autre de ces grandeurs physiques ne peuvent être annihilées, elles ont dû s'échapper d'une manière ou d'une autre du bloc.

Si vous avez des doutes et pensez que la suspension n'est pas parfaitement isolante, imaginez qu'en principe le bloc pourrait aussi être amené dans l'espace. Même là, il se refroidirait.

Par conséquent, les courants d'entropie et d'énergie doivent être capable de traverser le vide par une connexion invisible ou au moyen d'un porteur invisible. Nous découvrons quel est ce support lorsque nous chauffons un peu plus le bloc, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il brille. Quand il brille, il émet ce que nous connaissons tous : la lumière. Et la lumière traverse très bien le vide. D'ailleurs, elle traverse aussi les 150 millions de kilomètres qui séparent le soleil de la Terre, presque sans aucune perte. Mais même lorsque la température du corps chaud est plus basse, de sorte qu'il ne brille pas encore, il émet un certain type de lumière, à savoir de la lumière infrarouge — un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est plus longue que celle de la lumière visible. Nous en concluons que le rayonnement électromagnétique possède également de l'entropie en plus de l'énergie (cela, nous le savions déjà) — du moins dans les conditions de notre expérience.

Il est en effet correct de faire cette restriction aux conditions de notre expérience. Vous avez probablement déjà appris quelque chose sur les ondes électromagnétiques dans le contexte de l'électrodynamique. Mais l'entropie n'y a jamais été mentionnée. Les champs électromagnétiques que nous avons analysés dans le cadre de l'électrodynamique n'étaient qu'une infime sélection de champs : ils étaient très simples et leur contenu en entropie était nul. Il n'est donc pas étonnant que nous n'ayons pas remarqué d'entropie.

Les champs électromagnétiques contiennent (généralement) de l'entropie.

## 7.2 Le gaz lumière – rayonnement thermique

L'onde sinusoïdale plane est un état particulièrement simple du champ électromagnétique. Mais comme elle ne comporte aucune entropie, elle n'est pas intéressante dans le contexte de la thermodynamique. Il existe un autre état très simple du champ électromagnétique, qui se prête particulièrement aux activités thermodynamiques : le *gaz-lumière*. Il n'est, quant à lui, pas très intéressant par rapport à l'électrodynamique car la distribution de l'intensité du champ est trop compliquée. Le gaz-lumière est important car nous le rencontrons très souvent dans la vie quotidienne. Pour comprendre ce qu'est un gaz-lumière, nous devons commencer par une expérience de pensée : nous créons un gaz-lumière dans des conditions très simples, bien que quelque peu irréalistes.

Mais revenons d'abord au gaz classique, c'est-à-dire composé de matière. Si nous disons d'un tel gaz, qui devrait se trouver dans un récipient, qu'il a la température  $T$  et la pression  $p$ , nous supposons que toutes les parties du gaz sont en équilibre *thermique* et *chimique* les unes avec les autres. Un tel équilibre *interne* émerge dans un gaz matériel très rapidement et de lui-même.

Imaginez que des molécules dans un récipient se déplacent toutes à la même vitesse et dans la même direction (Fig. 7.2a). Ces molécules, bien sûr, ne sont pas en équilibre interne. Au bout d'un temps très court, leurs mouvements vont cependant s'enchevêtrer : les molécules se déplacent dans toutes les directions, elles ont des vitesses très différentes, et tout l'espace du récipient est rempli uniformément, Fig. 7.2b. L'équilibre interne s'est établi. Les molécules forment un *gaz*. Avant cela, nous aurions pu dire qu'elles formaient un faisceau.

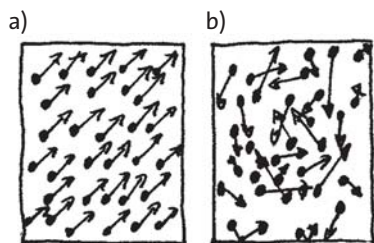


Fig. 7.2 (a) Les molécules ne sont pas en équilibre interne. (b) Après un court instant, l'équilibre s'est établi.

Retour à la lumière. Nous souhaitons remplir de la lumière dans un récipient. Pour pouvoir la stocker, les côtés intérieurs de la paroi du récipient doivent être des miroirs idéaux. Les miroirs réels ne sont pas une

option car chaque miroir réel absorbe une petite partie de la lumière. Au bout d'un certain temps, la lumière se serait tellement réfléchi qu'il n'en resterait plus rien.

Cependant, il y a un problème : dans notre boîte à miroir, aucun équilibre interne ne peut s'établir car les particules de lumière (les photons) — contrairement aux molécules d'un gaz matériel — n'échangent pratiquement aucune énergie et aucune quantité de mouvement entre elles. Elles se pénètrent mutuellement sans être perturbées. Mais il existe une solution simple, du moins dans notre expérience de pensée : nous plaçons un très petit corps  $K$ , qui peut absorber et émettre des photons de toutes les fréquences, dans le récipient. Ce petit corps assure la formation de l'équilibre interne de la lumière. Le corps  $K$  doit être petit pour que son contenu en entropie puisse toujours être négligé par rapport au contenu en entropie de la lumière.

Nous pouvons maintenant faire la même observation que pour le gaz matériel. Imaginons que nous introduisons de la lumière dans une boîte. Cette lumière a une direction uniforme et une seule longueur d'onde, Fig. 7.3a.

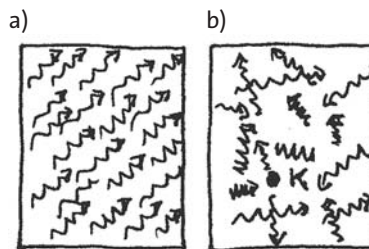
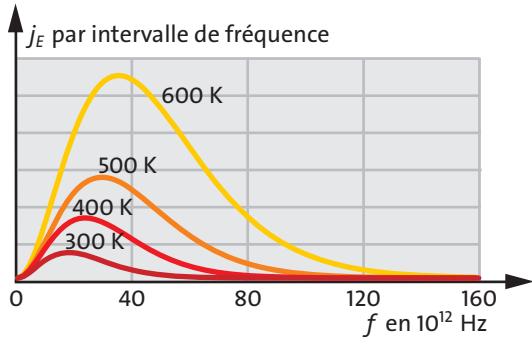


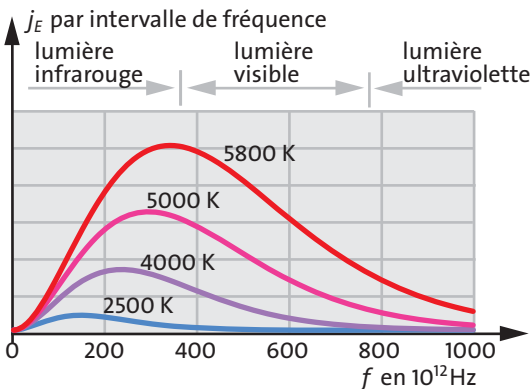
Fig. 7.3 (a) Les photons ne sont pas en équilibre interne. (b) Après un court instant, l'équilibre s'est établi.

La lumière est absorbée et émise par le petit corps  $K$ . La lumière émise a cependant une direction et une longueur d'onde différentes de celles de la lumière absorbée. Par conséquent, la lumière dans la boîte se répandra dans toutes les directions, à tous les endroits et à toutes les longueurs d'onde après un temps très court, Fig. 7.3b, et restera finalement dans cet état. Elle restera uniformément répartie dans toutes les directions, continuera à remplir toute la boîte, et — ce qui est le plus remarquable — son spectre ne changera plus. Elle a maintenant une température uniforme, c'est-à-dire la même que celle du corps  $K$ . Dès que c'est le cas, le corps  $K$  n'est plus nécessaire. La lumière qu'il émet et celle qu'il absorbe sont maintenant égales.

Le spectre du gaz-lumière ne dépend que de la température de la lumière, mais pas de la taille ou de la forme des récipients. Fig. 7.4 et Fig. 7.5 montrent le spectre pour différentes températures.



**Fig. 7.4** Spectres du gaz-lumière pour 4 températures différentes de la source lumineuse. Axe vertical : courant d'énergie par intervalle de fréquence. Axe horizontal : fréquence en unités de  $10^{12}$  Hz.



**Fig. 7.5** Spectres du gaz-lumière pour 4 températures différentes de la source de lumière. La courbe supérieure est équivalente à la lumière du soleil (5800 K), l'autre à une ampoule d'éclairage (2500 K).

**Gaz-lumière dans un récipient :**

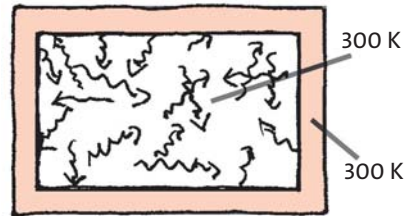
- La lumière est répartie uniformément dans tout le récipient.
- Les rayons lumineux sont répartis uniformément dans toutes les directions.
- Le spectre ne dépend que de la température de la lumière.

Pour examiner la lumière, il est pratique d'utiliser un rayon lumineux ou un faisceau lumineux. Pour cela, il suffit d'ouvrir un trou dans la paroi de l'appareil pour que la lumière puisse s'échapper. Cette lumière est appelée *rayonnement thermique*.

De notre expérience de pensée, vous pourriez conclure qu'un gaz-lumière et un rayonnement thermique sont quelque chose de très rare et de très artificiel, puisqu'il n'existe pas de boîtes aux parois idéalement réfléchissantes dans la réalité.

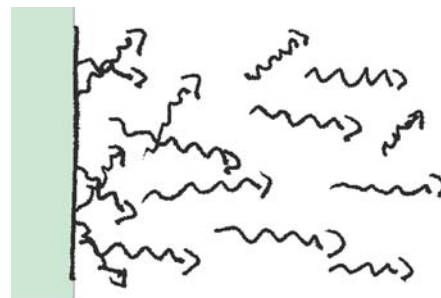
En fait, le rayonnement thermique peut également être produit dans des conditions plus réalistes.

La Fig. 7.6 montre une possibilité de créer un gaz-lumière avec une température uniforme. Encore une fois, nous avons un récipient, mais celui-ci a des parois qui peuvent absorber la lumière de toutes les longueurs d'onde et qui ont une température uniforme. Dans un tel récipient, il y a un gaz-lumière qui a la même température que les parois. Alors que les photons du gaz-lumière de l'expérience de pensée de la Fig. 7.3b vont et viennent dans la boîte, ici ils sont constamment absorbés par les parois et les parois émettent de nouveaux photons ayant le même spectre que les photons absorbés, de sorte que le gaz n'est pas affecté par le processus d'absorption et d'émission.



**Fig. 7.6** Dans ce récipient, le gaz-lumière a la même température que les murs.

Il y a également un rayonnement thermique qui s'échappe de cette boîte au cas où il y aurait un trou. Cependant, le rayonnement thermique peut également être créé d'une manière encore plus simple. Le rayonnement thermique est constamment absorbé par la paroi intérieure de la boîte de la Fig. 7.6, et le même rayonnement est émis. Cela signifie donc qu'une paroi ou la surface d'un corps, qui peut absorber la lumière de toutes les longueurs d'onde et qui a une température uniforme, émet également un rayonnement thermique, Fig. 7.7. Ce rayonnement thermique est un phénomène très courant : de nombreux corps émettent



**Fig. 7.7** La surface d'un corps, qui peut absorber la lumière de toutes les longueurs d'onde, émet un rayonnement thermique.

## Emission et absorption, corps noirs

un rayonnement thermique lorsqu'ils brillent. Le filament d'une ampoule électrique, le charbon incandescent d'un barbecue, la flamme d'une bougie, mais aussi le soleil et les étoiles émettent un rayonnement thermique.

Nous voudrions maintenant résumer les résultats de nos observations :

Dans chaque récipient, dont les parois absorbent la lumière de toutes les longueurs d'onde, il y a un gaz-lumière.

Un corps, qui peut absorber la lumière de toutes les longueurs d'onde et qui a une température uniforme, émet un rayonnement thermique.

Nous allons maintenant examiner les spectres du rayonnement thermique, Fig. 7.4 et Fig. 7.5.

1. Il s'agit de spectres continus, c'est-à-dire que la lumière contient des contributions de toutes les fréquences, bien que les quantités ne soient pas les mêmes pour les différents intervalles de fréquence. Le spectre présente un seul maximum (contrairement aux spectres des tubes fluorescents qui présentent de nombreux pics aigus).

2. Nous comparons les spectres de sources lumineuses à différentes températures : avec une température croissante, le maximum se déplace vers des fréquences plus élevées. Nous trouvons :

$$f_{\max} = 0,588 \cdot 10^{11} T \frac{\text{Hz}}{\text{K}} \quad (7.1)$$

Ainsi, la fréquence qui correspond au maximum du spectre est proportionnelle à la température. Par conséquent, la température du corps peut être lue à partir du spectre de la lumière émise.

3. La densité de courant énergétique  $j_E$ , c'est-à-dire l'énergie qui est émise par intervalle de temps et par surface, augmente fortement avec la température. (Les surfaces sous les courbes sont une mesure appropriée.) Nous obtenons

$$j_E = \sigma \cdot T^4$$

avec

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$$

Nous aurons une idée claire des implications de ces lois en chauffant une épingle dans la flamme du bec Bunsen. L'épingle brille en rouge à des températures modérées. Avec une température croissante, nous pouvons observer ce qui suit :

- la luminosité augmente fortement,
- la couleur de la lumière passe du rouge au blanc en passant par le jaune et l'orange.

Le spectre du rayonnement thermique dépend uniquement de la température de la source de lumière. Le courant d'énergie augmente avec  $T^4$ . La position du maximum du spectre sur l'axe des fréquences est proportionnelle à la température.

### Exercice

1. Calculez la fréquence du maximum du spectre du rayonnement thermique provenant d'une source lumineuse dont la température est de 500 K. Comparez avec la Fig. 7.4. Quelle est la longueur d'onde de la lumière qui correspond au maximum ?

## 7.3 Emission et absorption, corps noirs

Revenons sur une remarque de la section précédente que vous auriez pu considérer comme secondaire. Pour émettre un rayonnement thermique, un corps doit être capable d'absorber la lumière de *toutes* les fréquences (ou de manière équivalente de toutes les longueurs d'onde). Qu'est-ce que cela signifie ?

Chaque photon de fréquence  $f_0$  a une énergie de  $h \cdot f_0$ . Ici,  $h$  est la constante de Planck :

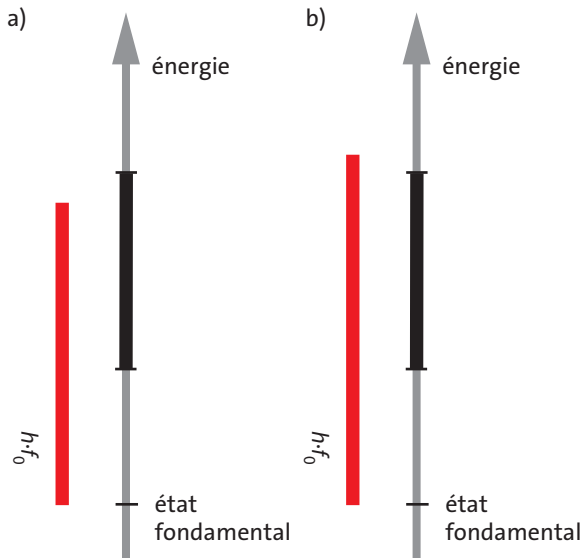
$$h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js.}$$

Pour pouvoir absorber la lumière avec la fréquence  $f_0$ , il doit exister un état qui se trouve à la distance  $h \cdot f_0$  de l'état fondamental sur l'échelle d'énergie, Fig. 7.8. Cependant, si c'est le cas, il peut également émettre de la lumière à cette fréquence.

Si le système (un atome, une molécule ou un corps solide) est à l'état fondamental et qu'un photon approprié se présente, le photon est absorbé et le système passe à l'état excité. Si le système est à l'état excité, il peut revenir à l'état fondamental par l'émission d'un photon.

Un système qui est capable d'absorber des photons à la fréquence  $f$  peut également émettre des photons à la fréquence  $f$ .

Si un corps peut absorber de la lumière de *toutes* les fréquences, il peut également émettre de la lumière de *toutes* les fréquences.



**Fig. 7.8** Différentes échelles d'énergie. Le système avec l'échelle d'énergie (a) peut absorber et émettre des photons avec l'énergie  $h \cdot f_0$ . Le système avec l'échelle d'énergie, (b) ne le peut pas.

Pour émettre un rayonnement thermique, un corps doit être capable d'absorber la lumière de toutes les fréquences. Il peut sembler que cette condition ne soit jamais remplie, car chaque corps n'absorbe (et n'émet) que la lumière de certaines fréquences ou plages de fréquences. En fait, cette condition n'est pas à prendre aussi rigoureusement que sa formulation l'imposerait. En pratique, un corps ne doit absorber que dans la gamme spectrale dans laquelle la fonction spectrale des Fig. 7.4 et Fig. 7.5 est clairement différente de zéro. Cette gamme varie en fonction de la température.

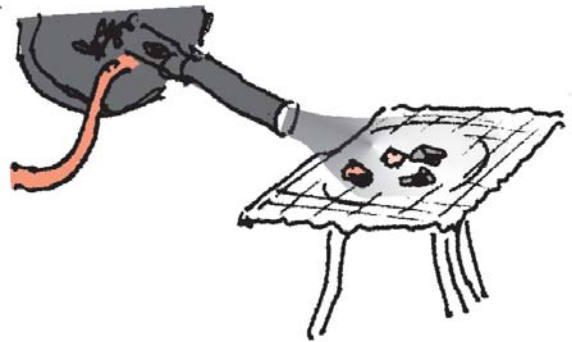
### Corps incandescents

Si un corps peut absorber toutes les longueurs d'onde de la lumière visible, il commence à briller en rouge à environ  $525^\circ\text{C}$ . À environ  $1000^\circ\text{C}$ , la lumière émise est jaune et à partir de  $1200^\circ\text{C}$ , elle est blanche. Il est donc possible de connaître la température d'un corps incandescent rien qu'en le regardant. Le filament d'une ampoule électrique a une température d'environ  $2500\text{ K}$ . La Fig. 7.5 montre que la majeure partie de la lumière est une lumière infrarouge à cette température. Cela explique pourquoi les ampoules à incandescence ont un si mauvais rendement.

Nous avons vu qu'un corps n'émet que de la lumière qu'il peut également absorber lorsqu'il est chauffé. Les substances transparentes ou blanches n'absorbent aucune lumière dans le domaine spectral visible. Par conséquent, elles ne peuvent pas non plus émettre

dans le domaine spectral visible. Logiquement, on s'attend à ce qu'elles ne brillent pas non plus.

Mettez de petits échantillons de différents matériaux dans une flamme chaude qui ne brille que faiblement, par exemple la flamme d'un brûleur à propane tel qu'il est utilisé pour le brasage, Fig. 7.9. Nous recommandons d'essayer avec les matériaux suivants : fer, charbon, silicium, graviers blancs, graviers noirs, verre de silice, saphir. La plupart des échantillons brillent. Le morceau de saphir et le verre de silice, en revanche, ne brillent pas. La réaction du gravier blanc dépend de son degré de pureté. S'il est très blanc et pur, il ne brille pas. Il est possible que certaines de ses parties soient contaminées. Ces parties brilleront.



**Fig. 7.9** Différents petits échantillons sont chauffés. Bien qu'ils aient tous la même température, certains brillent et d'autres non.

### Rayonnement infrarouge

Revenons aux matériaux absorbants. Même si la température d'un corps n'est pas assez élevée pour le faire briller, il émet un rayonnement thermique. Dans ce cas, la quasi-totalité du spectre se situe dans le domaine de l'infrarouge et le rayonnement est invisible. Mais il peut être ressenti. Vous connaissez certainement des exemples de ce phénomène. Si vous tenez votre main au-dessus d'une plaque chauffante active ou près de la semelle d'un fer à repasser, vous sentez le rayonnement infrarouge. De même, un poêle en fonte émet son entropie avec du rayonnement infrarouge thermique, Fig. 7.10.

Certains poêles sont construits de manière à libérer un maximum d'entropie par rayonnement ; d'autres types de poêles visent à diffuser un maximum d'entropie avec de l'air chaud dans la pièce à chauffer au moyen de la convection. Il en va de même pour les radiateurs du système de chauffage central. On distingue les radiateurs et les convecteurs. Pour qu'un système de chauffage rayonne bien, il doit, d'après ce que nous avons appris jusqu'à présent, être noir. Or, dans la réa-

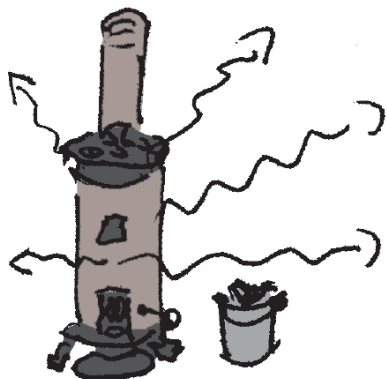


Fig. 7.10 Le poêle émet son entropie par rayonnement infrarouge.

lité, la plupart des radiateurs sont blancs. Les ingénieurs en systèmes de chauffage manquent-ils de connaissances physiques ? Non, pas du tout. Ils savent que les radiateurs ne doivent être « noirs » que dans le domaine spectral dans lequel se trouve la plus grande partie du rayonnement, c'est-à-dire le domaine infrarouge dans le cas du radiateur. En fait, un radiateur peint en blanc est « noir dans le domaine infrarouge ».

### Émission et absorption à température normale

Si nos lois sur le rayonnement sont correctes — et elles le sont — un corps ne rayonne pas seulement lorsqu'il a une température élevée, mais aussi à basse température, c'est-à-dire à n'importe quelle température sauf à  $T = 0$  K. De même, chaque corps qui nous entoure rayonne. Le spectre correspondant se situe toutefois entièrement dans le domaine de l'infrarouge. C'est l'une des raisons pour lesquelles cette lumière est invisible. (Il y a aussi une autre raison.)

Si nous insérons la température normale de 298 K dans l'équation (7.1), nous obtiendrons pour le maximum du spectre

$$f_{\max} = 17,5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$$

Cela correspond à une longueur d'onde de 17  $\mu\text{m}$ . Ainsi, le maximum de rayonnement se situe dans le domaine de l'infrarouge lointain.

Mais si tous les corps ayant une température normale rayonnent effectivement, ne devraient-ils pas se refroidir du fait qu'ils perdent de l'énergie et de l'entropie ? Il est exact que tous les corps rayonnent. Mais comme ils rayonnent *tous*, notre environnement est plein de rayonnements thermiques et chaque corps qui émet absorbe également ce *rayonnement environ-*

*nement*. Chaque corps émet autant d'énergie et d'entropie qu'il en absorbe. Ainsi, les comptes de l'énergie et de l'entropie sont équilibrés.

Cela donne la deuxième raison pour laquelle la lumière infrarouge du rayonnement environnemental est invisible. La même quantité de lumière qui est absorbée par nos yeux est émise par les yeux.

Un corps, dont la température est inférieure à la température ambiante, se réchauffera lentement, même s'il n'existe aucune connexion conductrice de chaleur avec un corps plus chaud. L'équilibrage de la température est dû au fait qu'il reçoit plus d'entropie de l'environnement par le rayonnement thermique qu'il n'en émet vers l'environnement par son propre rayonnement thermique.

### Le rayonnement de fond cosmique

C'est l'exemple le plus parfait d'un gaz-lumière. Peu de temps après le Big Bang, un gaz-lumière est apparu, qui (contrairement à toute la lumière sur Terre qui est immédiatement absorbée par un corps quelconque) a déjà « vécu » pendant plus de 10 milliards d'années. Sa température d'origine était cependant beaucoup plus élevée que celle qu'elle a aujourd'hui : lors de sa formation, sa température était d'environ 3000 K, aujourd'hui elle n'est plus très éloignée du point zéro absolu ; elle est de  $T = 2,7$  K. La baisse de température est due à un processus que vous connaissez déjà pour les gaz matériels : l'univers s'est dilaté depuis sa formation lors du Big Bang. L'entropie de la lumière dans l'univers est restée presque constante au cours de ce processus. Tout comme la température d'un gaz matériel diminue (à entropie constante) au cours de l'expansion, la température d'un gaz-lumière diminue lorsqu'il se dilate (à entropie constante).

### Le soleil et les autres étoiles

Le soleil et les autres étoiles émettent également un rayonnement thermique. Il n'est donc pas difficile de déterminer la température de surface de ces objets à partir de la Terre : on mesure le spectre, et la température est directement déduite de la position du maximum. C'est ainsi que l'on a trouvé la température de surface du soleil : elle est d'environ 5800 K. A cette température, la plus grande partie du rayonnement est constituée de lumière visible. Les températures de surface des autres étoiles varient de 3000 K à 20000 K, Fig. 7.11.

Les températures à l'intérieur des étoiles sont beaucoup plus élevées. A l'intérieur du soleil, où se produit la réaction nucléaire et d'où provient l'énergie émise par le soleil, il y a une température de 15 millions de



Fig. 7.11 La température d'un radiateur thermique peut être estimée à l'œil nu.

Kelvin. Sur son chemin vers l'extérieur, qui se situe à environ 500 000 km, le rayonnement doit surmonter une résistance thermique très élevée. C'est pourquoi une grande différence de température s'est formée entre l'intérieur et la surface extérieure.

### Exercices

1. Le maximum du spectre de l'étoile Sirius se situe à une fréquence de  $6,5 \cdot 10^{14}$  Hz. Quelle est la température de surface de Sirius ?
2. Il existe des radiateurs électriques qui émettent l'énergie par convection en chauffant directement l'air ; et il en existe d'autres qui émettent leur énergie par rayonnement thermique. Il est fort probable que vous ayez déjà vu les deux types. Décrivez-les.
3. Calculez l'énergie que le soleil émet par seconde. Quel est le courant d'énergie qui atteint la Terre ?  
Rayon du soleil :  $7 \cdot 10^5$  km ;  
rayon de la Terre : 6371 km ;  
distance entre le soleil et la Terre :  $1,5 \cdot 10^8$  km.

## 7.4 Processus réversibles et irréversibles avec la lumière

Un processus dans lequel de l'entropie est créée ne peut pas fonctionner en sens inverse, il est *irréversible*. L'inversion signifierait que de l'entropie est détruite, ce qui n'est pas possible. Dans cette section, nous voudrions examiner quelques processus qui impliquent la lumière afin de voir si de l'entropie est créée ou non.

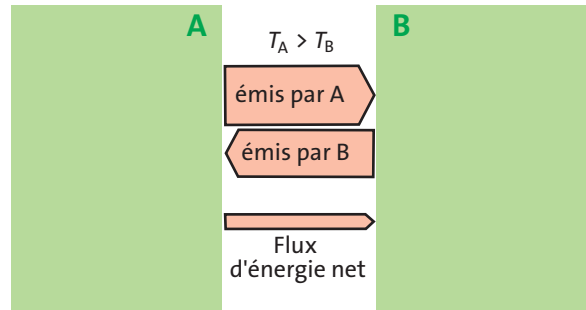
En fait, il n'existe aucun processus dans la nature dans lequel aucune entropie n'est créée. Cependant, il existe des processus dans lesquels très peu d'entropie est produite. Par exemple, le frottement mécanique ou la résistance électrique peuvent être fortement réduites, de sorte que la création d'entropie n'est presque

plus perçue. Un tel processus est-il *réversible* ? Strictement parlant, non. Cependant, deux processus peuvent être mis en œuvre, l'un étant *presque* l'inverse de l'autre. Lorsque nous demandons dans ce qui suit si un processus est réversible, nous voulons seulement dire : est-il fortement irréversible ou seulement légèrement irréversible ?

### Emission et absorption

Un corps dont la température n'est pas de 0 K émet un rayonnement électromagnétique. Mais cela ne signifie pas que son énergie diminue car le corps absorbe généralement en même temps le rayonnement électromagnétique. Le bilan énergétique dépend du fait qu'il émette plus qu'il n'absorbe ou inversement.

Prenons l'exemple de deux corps A et B disposés l'un en face de l'autre, Tab. 7.2. Le corps de gauche a une température plus élevée que celui de droite :



Tab. 7.2 Le courant d'énergie de A vers B est plus grand que celui de B vers A. Par conséquent, un courant énergétique net circule de A vers B.

$$T_A > T_B.$$

L'énergie qui est rayonnée par unité de temps et par unité de surface de la gauche vers la droite est  $\sigma \cdot T_A^4$ , l'énergie rayonnée par la droite est  $\sigma \cdot T_B^4$ .

Pour le courant net d'énergie, on obtient:

$$j_E = \sigma \cdot (T_A^4 - T_B^4)$$

Comme il y a plus d'énergie qui circule de la gauche vers la droite que de la droite vers la gauche, nous avons un courant d'énergie net de A vers B, du corps le plus chaud vers le corps le plus froid — comme nous nous y attendions. Si  $T_A$  et  $T_B$  étaient égaux, il n'y aurait pas de courant énergétique net, ni de A vers B, ni de B vers A.

Nous supposons maintenant que l'énergie nette qui circule de A vers B provient du côté gauche vers la surface, et qu'elle s'écoule en B de la surface vers la droite.



## Processus réversibles et irréversibles avec la lumière

Les courants respectifs doivent être égaux. Par conséquent, nous avons

$$P_A = P_B \quad (7.2)$$

Nous exprimons alors à la fois  $P_A$  et  $P_B$  à partir des températures et des courants d'entropie :

$$P_A = T_A \cdot I_{SA}$$

et

$$P_B = T_B \cdot I_{SB}$$

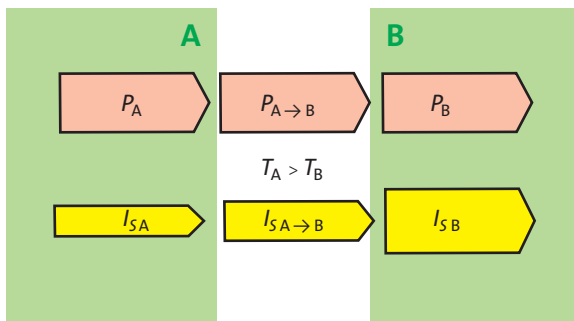
Avec l'équation (7.2) nous obtenons :

$$T_A \cdot I_{SA} = T_B \cdot I_{SB}$$

Comme  $T_A > T_B$ , nous concluons :

$$I_{SA} < I_{SB}$$

Le courant d'entropie a augmenté sur le chemin de A à B. De l'entropie a été créée dans le processus d'émission-absorption, Fig. 7.12.



**Fig. 7.12** Le courant d'énergie à gauche est égal à celui de droite. Le courant d'entropie augmente en quittant A et en entrant dans B.

L'entropie est créée à la fois lorsque l'énergie quitte A et lorsqu'elle entre dans B, mais pas sur le chemin entre A et B. Il est difficile de dire comment le processus de production d'entropie est réparti entre A et B. Nous ne l'analyserons pas en détail à ce stade. Dans les cas où la différence de température est très grande, comme entre le soleil et la Terre, la production d'entropie a lieu presque entièrement dans le processus d'absorption.

Vous avez probablement remarqué que le bilan d'énergie et d'entropie est le même que pour le courant thermique à travers un conducteur de chaleur d'une température plus élevée  $T_A$  à une température plus

basse  $T_B$ . Dans les deux cas, l'énergie circule avec l'entropie de la température élevée vers la température basse, et de l'entropie supplémentaire est créée.

Nous résumons :

Émission et absorption de rayonnement thermique

- à la même température : pas de création d'entropie ; processus réversible ;
- à des températures différentes : création d'entropie ; processus irréversible.

Nous examinons un exemple dans lequel le corps A est le soleil et le corps B la Terre. Nous ne sommes intéressés que par la partie du courant d'entropie-énergie qui arrive à la Terre.

La température du soleil est

$$T_A = 5800 \text{ K},$$

et celle de la Terre

$$T_B = 290 \text{ K}.$$

Avec

$$T_A \cdot I_{SA} = T_B \cdot I_{SB}$$

nous avons

$$I_{SB} = \frac{T_A}{T_B} I_{SA} = \frac{5800 \text{ K}}{290 \text{ K}} I_{SA} = 20 \cdot I_{SA}.$$

Ainsi, après l'absorption de la lumière par la Terre, le courant d'entropie est 20 fois plus grand qu'avant l'émission par le soleil.

Par conséquent, la plus grande partie de l'entropie qui apparaît sur la Terre à travers la lumière du soleil est créée pendant le processus d'émission et d'absorption. En fait, la majeure partie de l'entropie est créée au cours du processus d'absorption.

Nous avons vu précédemment que les processus au cours desquels l'entropie est créée sont notamment le frottement mécanique, les courants électriques traversant des résistances et les réactions chimiques.

La quantité d'entropie créée par tous ces processus partout sur la Terre est cependant très faible comparée à l'entropie créée par l'absorption de la lumière du soleil.

Un corps qui se réchauffe au soleil reçoit à l'évidence de l'entropie d'une certaine manière. Nous savons maintenant comment : la plus grande partie de cette entropie est créée dans le processus d'absorption.

La plus grande partie de l'entropie que la Terre reçoit est créée dans le processus d'absorption de la lumière du soleil.

Ce processus est essentiellement le même que lorsqu'on utilise un faisceau laser puissant ou un faisceau d'électrons pour chauffer quelque chose, ou lorsqu'on chauffe quelque chose au micro-ondes. Dans ce cas également, l'entropie est produite lorsque le faisceau laser, le faisceau d'électrons ou le faisceau de micro-ondes frappe le corps à chauffer.

### Réflexion et réfraction

Lorsque la lumière tombe sur un miroir, une lentille ou un prisme, elle est réfléchi ou réfractée.

Si le processus de réflexion se produisait réellement comme indiqué à la Fig. 7.13, il serait réversible. En réalité, cependant, il n'est que presque réversible. Nous avons déjà mentionné qu'une partie de la lumière est toujours absorbée lors de la réflexion. À proprement parler, le processus de réflexion n'est donc pas réversible.

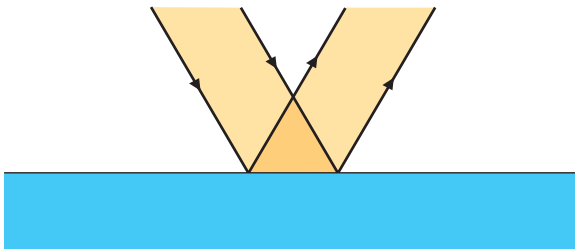


Fig. 7.13 La réflexion est un processus presque réversible.

De même, la réfraction est presque réversible. L'absence de réversibilité complète s'explique par le fait qu'une partie de la lumière qui tombe, par exemple, sur une surface en verre est toujours réfléchi,

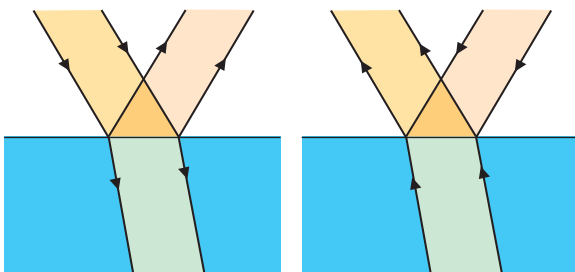


Fig. 7.14 La réfraction est un processus presque réversible. (a) Une partie de la lumière incidente est réfléchi. (b) L'inversion est, à proprement parler, un processus impossible.

Fig. 7.14a. La Fig. 7.14b montre l'inversion attendue du processus. Voyez-vous que l'image illustre un processus impossible ?

Tout comme on dit parfois dans le contexte de la mécanique : « nous négligerons le frottement ; nous supposons que le frottement est si faible que nous ne la remarquons presque pas », on peut souvent supposer que l'irréversibilité n'entrave pas les processus de réfraction et de réflexion. Par conséquent, nous pouvons également dire à cet égard :

La réflexion et la réfraction de la lumière sont des processus (presque) réversibles.

### Dispersion

La dispersion de la lumière est le processus par lequel un faisceau de lumière ayant une direction uniforme est transformé en lumière qui se dirige dans de nombreuses directions différentes.

La lumière est dispersée sur toute surface blanche, que ce soit sur une feuille de papier ou sur un mur blanc, Fig. 7.15a.

La lumière est également dispersée lorsqu'elle tombe sur une plaque de verre dépoli. Dans ce cas, la

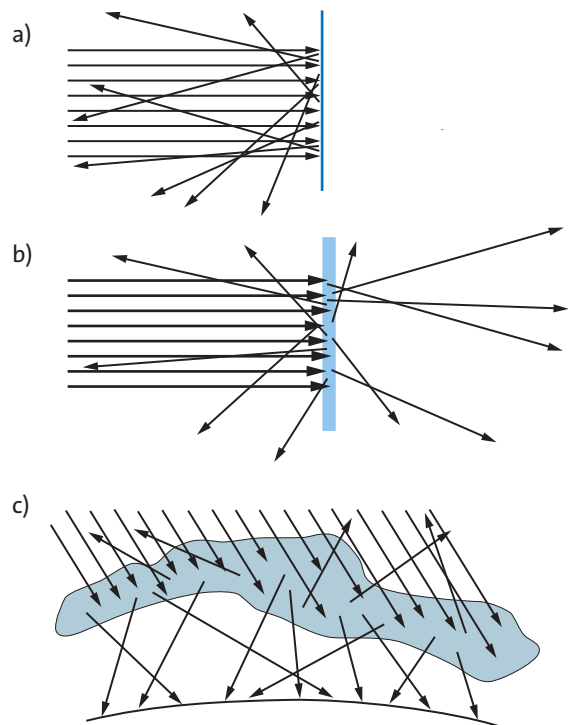


Fig. 7.15 Dispersion de la lumière (a) par une feuille de papier, (b) par une plaque en verre dépoli et (c) par un nuage

## Processus réversibles et irréversibles avec la lumière

lumière dispersée ne se dirige pas seulement vers l'arrière, mais aussi vers l'avant, Fig. 7.15b.

Un troisième exemple de dispersion est montré à la Fig. 7.15c. La lumière du soleil tombe sur une couche de nuages.

Dans chacun de ces exemples, la lumière incidente est différente de la lumière sortante sur un aspect important : la plage angulaire sur laquelle la lumière sortante se disperse est plus grande que pour la lumière incidente. Au sens figuré, on pourrait aussi dire que pendant la dispersion, la lumière « s'expand » dans une plus grande plage angulaire. Cette expansion est irréversible, comme l'expansion d'un gaz dans le vide. Ainsi, l'entropie doit avoir été créée dans le processus de dispersion. La lumière dispersée a plus d'entropie que la lumière incidente.

La dispersion de la lumière est un processus irréversible.

### Exercices

1. a) Dessinez le soleil lorsqu'il émet de la lumière dans l'espace. Dessinez le processus inverse. Peut-on dire d'après les croquis si l'un des deux processus est interdit ? b) Dessinez un corps sur Terre qui absorbe la lumière du soleil. Dessinez le processus inverse. Pouvons-nous dire, d'après les croquis, si l'un des deux processus n'est pas autorisé ?
2. Dessinez un miroir et un faisceau de lumière qui est réfléchi par le miroir. Dessinez le processus inverse. Pouvons-nous dire, d'après les croquis, si l'un des deux processus n'est pas autorisé ?
3. Discutez du processus de dispersion qui est causé par le verre dépoli d'une ampoule électrique. Dessinez un faisceau lumineux qui provient du filament. L'ampoule électrique est alors placée à l'intérieur d'un grand abat-jour sphérique fait de papier de soie. Qu'arrive-t-il à la lumière lorsqu'elle tombe sur l'abat-jour ?

## 8 COURANTS D'ENTROPIE DANS LES COUCHES DE GAZ DES PLANÈTES ET DES ÉTOILES

### 8.1 La troposphère

L'air qui entoure la Terre est appelé *atmosphère*. L'air devient de moins en moins dense vers le haut. L'atmosphère n'a donc pas de fin précise. Mais lorsque vous vous déplacez vers le haut et que vous avez atteint une altitude d'environ 12 km, 70 % de l'air se trouve en dessous de vous. Cette zone, qui contient la plus grande partie de l'air et dans laquelle se déroulent les processus météorologiques les plus importants, est appelée *troposphère*. La troposphère va être l'objet de notre attention dans ce qui suit.

#### Composition chimique

La troposphère est composée de 4/5 d'azote et d'1/5 d'oxygène. En dehors de cela, elle contient de plus petites quantités d'autres gaz : vapeur d'eau, dioxyde de carbone et les gaz inertes que sont l'argon, le néon et l'hélium. Des pourcentages plus précis de ces substances sont indiqués dans le tableau 8.1. Les valeurs correspondent à une atmosphère qui ne contient pas d'eau. La teneur en eau peut difficilement être indiquée car elle varie très fortement. Elle ne dépend pas seulement de l'endroit à la surface de la Terre et du temps qu'il fait, mais aussi et surtout de l'altitude. On peut retenir 1 % comme valeur approximative. À la surface de la Terre, la teneur en eau peut atteindre 4 %. À une altitude de 10 km, elle ne représente qu'un millième de cette valeur. Pour les substances du Tab.8.1, le pourcentage est indépendant de l'altitude.

Bien que le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{O}$  ne représentent qu'une petite partie de la quantité totale de gaz, ces gaz jouent un rôle important dans le bilan thermique de la Terre.

substance	quantité de matière en %
$\text{N}_2$	78,08
$\text{O}_2$	20,95
Ar	0,93
$\text{CO}_2$	0,03

Tab.8.1 Composition de la troposphère

#### Courants d'énergie à travers la troposphère

La Terre reçoit de l'énergie avec la lumière du soleil. Sur la frontière extérieure de l'atmosphère, il y a environ

$$j_E = 1368 \text{ W/m}^2.$$

Cette valeur est appelée *constante solaire*. Ce rayonnement ne frappe la Terre que d'un seul côté. Si l'on imagine qu'il s'étend sur toute la surface de la Terre, on obtient une moyenne de  $342 \text{ W/m}^2$ . Une grande partie de cette lumière — 31 % — n'est cependant pas pertinente pour le bilan énergétique de l'atmosphère : elle est directement rétrodiffusée par l'air, par les nuages et par la surface de la Terre. Ce qui reste finalement s'élève à environ

$$j_E = 236 \text{ W/m}^2.$$

Cette lumière est absorbée ; la plus grande partie à la surface de la Terre, une plus petite partie dans l'atmosphère. Nous ne commettrons pas une grosse erreur si nous prétendons qu'elle n'est absorbée qu'à la surface de la Terre.

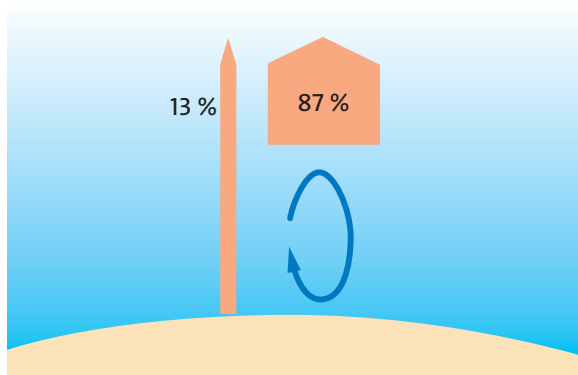
## Stratification des liquides

Bien que la lumière apporte déjà de l'entropie du soleil, environ 20 fois plus d'entropie est créée dans le processus d'absorption.

Cette entropie devrait alors entraîner un réchauffement continu de la Terre dans son ensemble. Mais cela ne se produit pas, car la Terre émet également de l'entropie, avec l'énergie correspondante. La seule possibilité pour elle est l'émission d'un rayonnement électromagnétique vers l'espace : tout comme n'importe quel autre corps chaud, la Terre émet du rayonnement électromagnétique. Le maximum du spectre de ce rayonnement se situe dans le domaine de l'infrarouge.

Cependant, la troposphère est presque imperméable à ce rayonnement infrarouge. Elle n'est transparente que dans une plage assez étroite du spectre, la *fenêtre atmosphérique*. Cela signifie que seule une petite partie de l'entropie est rayonnée directement par la Terre vers l'espace à travers la fenêtre atmosphérique. La plus grande partie doit d'abord passer de l'endroit où elle est créée, c'est-à-dire à la surface de la Terre, à celui où elle est rayonnée : à l'extérieur de la troposphère. De là, l'atmosphère est transparente pour la lumière infrarouge.

Ainsi, la Terre se débarrasse de son entropie, et par conséquent aussi de son énergie, de deux manières, Fig. 8.1 :



**Fig. 8.1** La lumière du soleil est absorbée par la surface de la Terre. Une grande quantité d'entropie est créée au cours de ce processus. Une petite partie est directement rayonnée vers l'espace avec la lumière infrarouge. La plus grande partie se déplace par convection avec l'air vers la partie supérieure de la troposphère. De là, elle est rayonnée par la lumière infrarouge. Les pourcentages font référence à l'énergie.

- la plus petite partie — 13 % de l'énergie — est rayonnée directement dans l'espace à travers la fenêtre atmosphérique,

- les 87 % restants sont d'abord absorbés par l'air, puis transportés vers la partie supérieure de la troposphère, où ils sont alors rayonnés vers l'espace.

Par conséquent, la troposphère fonctionne comme un matériau d'isolation thermique. Cet effet d'isolation thermique est appelé *effet de serre*, car une serre est également chauffée par la lumière du soleil. En fait, l'existence de l'effet d'isolation thermique sur la Terre est plus compliquée que dans le cas d'une serre.

Dans la section 8.4, nous parlerons des 87 % de l'énergie qui sont transportés par l'air. Dans la section 8.5, nous parlerons des 13 % restants. Avant cela, nous devons analyser le comportement général des liquides et des gaz dans le champ gravitationnel.

Les différents processus qui se déroulent dans l'atmosphère sont assez complexes. Nous devons donc nous limiter aux aspects les plus importants.

Nous ne tiendrons donc pas compte du fait que la pression et la température dans la direction horizontale dépendent du lieu. Pour la masse volumique, la pression, la température, le courant d'énergie, etc. à un endroit donné de la surface de la Terre, nous utilisons les valeurs moyennes respectives. Nous ne tenons compte que de la dépendance avec l'altitude. Bien entendu, de cette manière nous ne pouvons pas décrire le vent, les fronts météorologiques et autres phénomènes similaires.

### Exercices

1. Dans la section précédente, nous avons indiqué qu'un mètre carré de la surface de la Terre reçoit en moyenne 236 W du soleil. Calculez cette valeur en utilisant les autres indications du texte.
2. Si la Terre n'avait pas d'atmosphère, elle devrait émettre de l'entropie et de l'énergie directement avec le rayonnement infrarouge. Quelle serait la température approximative de la surface de la Terre ? Si une valeur numérique manque, faites une estimation.

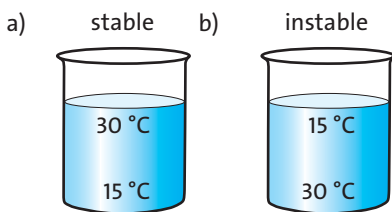
## 8.2 Stratification des liquides

Nous nous intéressons aux gaz qui sont chauffés dans le champ gravitationnel par le bas. Pour les comprendre, nous devons d'abord examiner un système plus simple : les liquides dans le champ gravitationnel.

Imaginez une certaine quantité d'eau — dans un récipient ou dans un lac, comme vous préférez — qui n'a pas une température uniforme. Cette eau va se stratifier de telle sorte que l'eau ayant la plus forte masse vo-

lumique se trouve au fond, et l'eau ayant la plus faible masse volumique au-dessus. En général, l'eau plus froide a une masse volumique plus élevée que l'eau plus chaude. Par conséquent, l'eau froide se déplace vers le bas, tandis que l'eau chaude monte vers le haut. L'eau chaude « flotte » sur l'eau froide.

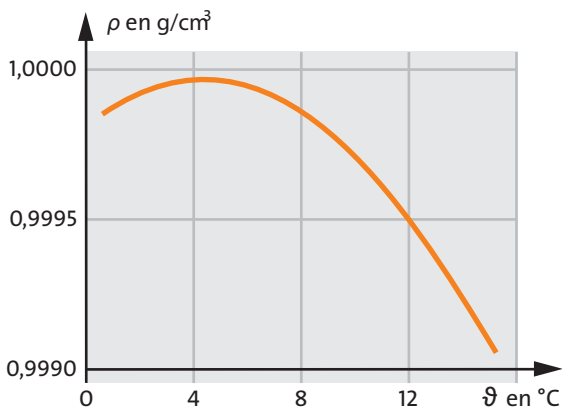
Si une telle stratification est perturbée en amenant l'eau de plus forte masse volumique vers le haut, cette eau descendra vers le bas d'elle-même. Une stratification qui apparaît d'elle-même est appelée *stratification stable*. Tant que l'eau la plus dense reste au sommet, la stratification est *instable*. Une stratification instable passe d'elle-même à une stratification stable, Fig. 8.2.



**Fig. 8.2** (a) Stratification stable : la masse volumique de l'eau est plus faible en haut qu'en bas. (b) Stratification instable : la masse volumique de l'eau est plus élevée en haut qu'en bas.

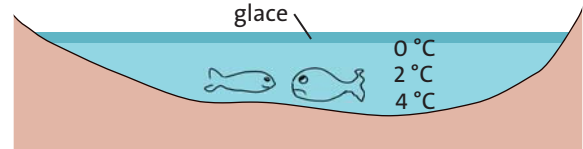
Un exemple de stratification stable que vous connaissez certainement : par une journée ensoleillée, l'eau de la mer est nettement plus chaude en surface qu'en profondeur.

Pour une eau dont la température est comprise entre 0 °C et 4 °C, la masse volumique augmente avec la température : l'eau plus chaude est plus dense que l'eau plus froide, Fig. 8.3. Dans la stratification stable, l'eau plus froide flotte sur l'eau plus chaude.



**Fig. 8.3** Masse volumique de l'eau en fonction de la température. En dessous de 4 °C, la densité diminue à nouveau.

Par conséquent, la température dans un étang gelé augmente vers le fond, Fig. 8.4.



**Fig. 8.4** Stratification stable : l'eau a une masse volumique plus faible en haut qu'en bas.

Nous allons maintenant nous intéresser à un troisième type de stratification. Il peut être obtenu par une agitation vigoureuse de l'eau. Vous pouvez imaginer ce qui se passe dans ce processus : la température devient uniforme ou *homogène*. Il n'y a plus de positions préférentielles pour les différentes portions d'eau. Si une telle distribution de l'eau est perturbée, l'eau ne changera pas sa stratification pour autant. Cet état est appelé *stratification indifférente*.

Stratification indifférente d'un liquide :

- la masse volumique est la même à tous les niveaux de profondeur ;
- la température est la même à tous les niveaux de profondeur.

Stratification stable d'un liquide :

- la masse volumique augmente vers le fond.

Stratification instable d'un liquide :

- la masse volumique diminue vers le fond.

Nous allons maintenant nous demander ce qui se passe si l'on chauffe une eau dont la température est uniforme, c'est-à-dire dont la stratification est indifférente. Pour cela, nous devons différencier à quel endroit le chauffage est effectué, soit en haut, soit au fond.

Reprenons l'exemple du lac. Si la température de l'eau est homogène au départ et que le soleil brille ensuite sur l'eau (bien sûr depuis le haut), les couches supérieures deviennent plus chaudes que les couches inférieures. L'eau passe de l'état de stratification indifférente à l'état de stratification stable.



**Fig. 8.5** Chauffage par le bas : il y a convection. Ce « brassage » assure une stratification indifférente.

Ensuite, on chauffe un liquide par le bas. Il existe un exemple bien connu de ce processus : l'eau dans la casserole sur la plaque chauffante, Fig. 8.4.

Là encore, la distribution de la température est homogène au début. Pendant le réchauffement, l'entropie est apportée aux couches inférieures de l'eau. Ainsi, la stratification devient instable et « bascule ». L'eau du bas se déplace vers le haut, celle du haut se déplace vers le bas, la convection commence. La convection déclenche alors un « processus de brassage » de l'eau. Le brassage provoque une répartition homogène de l'entropie fournie. Cela assure une égalisation immédiate des différences de température causées par le chauffage.

Chauffage par le haut :

- une stratification stable en résulte.

Chauffage par le bas :

- la convection s'installe. La stratification indifférente est toujours rétablie.

Vous pouvez vérifier ces affirmations par vous-même.

1. Chauffage par le bas : une casserole est remplie d'eau et chauffée sur la plaque chauffante. Mesurez la température de l'eau à différentes profondeurs avec précaution et sans remuer.

2. Chauffage par le haut : l'eau est chauffée par une lampe infrarouge. Il suffit d'avoir une température de 35 °C à 40 °C à la surface de l'eau. Mesurez à nouveau soigneusement la température en haut et en bas. Si vous n'avez pas de thermomètre, vous pouvez simplement plonger votre main dans l'eau avec précaution. Si vous n'avez pas de lampe infrarouge, vous pouvez chauffer l'eau par le haut dans le four en mode grill.

(Attention : le récipient doit être résistant à la chaleur. Faites attention à ne pas vous brûler).

Pour une eau dont la température est comprise entre 0 °C et 4 °C, les règles sont les suivantes :

Eau entre 0 °C et 4 °C, chauffage par le bas :

- une stratification stable en résulte.

Chauffage d'un liquide par le haut :

- la convection s'installe. La stratification indifférente est toujours rétablie.

### Exercices

1. De l'eau de plusieurs températures différentes, entre 0 °C et 8 °C, est amenée doucement dans un récipient. On ne remue pas. Quel type de stratification va se produire ?
2. Expliquez le résumé ci-dessus (en grisé) pour l'eau entre 0 °C et 4 °C

## 8.3 Stratification dans les gaz

De nombreux aspects sont les mêmes que pour les liquides, mais d'autres sont complètement différents.

Tout d'abord, les expériences ne peuvent pas être réalisées en classe ou en laboratoire. Mais à la place, la nature elle-même représente un grand laboratoire. Il suffit d'observer les processus qui se déroulent dans la troposphère.

Dans un premier temps, nous nous demandons à quoi ressemble la stratification indifférente. À quoi ressemblera la stratification si l'air est vigoureusement remué ? La troposphère de la Terre est toujours désorganisée par les vents. Elle est donc dans un état qui peut être considéré comme une stratification indifférente pour nos besoins.

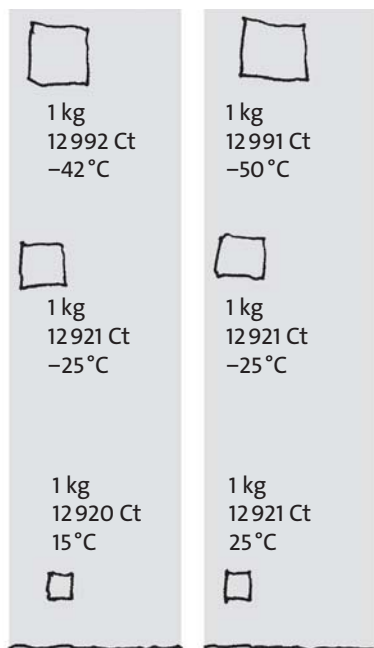
Cet état diffère sensiblement de la stratification indifférente d'un liquide. Dans l'air, le « brassage » ne conduit ni à une masse volumique constante, ni à une température constante. Comme nous le savons, la masse volumique et la température diminuent toutes deux dans le sens ascendant. Nous allons essayer de comprendre ce qui se passe pendant le « brassage ».

Nous divisons hypothétiquement l'air en plusieurs petites portions de taille égale (Fig. 8.7). Par taille égale, nous entendons : des portions de même masse (ou de manière équivalente, de même quantité de matière).

Supposons d'abord que l'air a été chauffé de manière très inégale et non systématique, de sorte que les différentes portions d'air contiennent des quantités différentes d'entropie. L'agitation entraîne une redistribution de l'entropie entre les paquets d'air de telle sorte que chaque portion, chaque kilogramme d'air a au final la même quantité d'entropie.

Cependant, à la même entropie, une portion d'air située plus haut a une température plus basse qu'une portion située plus bas. C'est ce que nous avons appris dans la section 2.5. Par conséquent, l'agitation conduit à la formation d'une baisse de température avec l'altitude dans le sens vertical.

Cela peut sembler étrange à première vue. Le brassage n'a-t-il pas un effet équilibrant sur tout ? Remuer la pâte à gâteau ne permet pas seulement d'obtenir une composition homogène, mais aussi une température uniforme. Bien que les œufs (du réfrigérateur), la farine (de l'étagère) et le beurre (précédemment maintenu au chaud) aient eu des températures différentes au départ, la pâte n'a pas seulement une composition homogène, mais aussi une température uniforme après avoir été remuée. Dans le cas de l'atmosphère, les choses sont différentes. La distribution de la température ne devient pas homogène.



**Fig. 8.7** (a) Différentes portions d'air de 1 kg contiennent au départ des quantités différentes d'entropie. (b) L'agitation entraîne une répartition égale de l'entropie entre tous les paquets d'air. Les paquets d'air situés plus haut auront alors une température plus basse que ceux situés plus bas.

Mais peut-être que ce n'est pas si particulier après tout. La pression se comporte de la même manière, et cela n'étonne personne : le fait de remuer — non seulement l'air, mais aussi l'eau — ne change rien au fait que la pression reste plus élevée en bas qu'en haut.

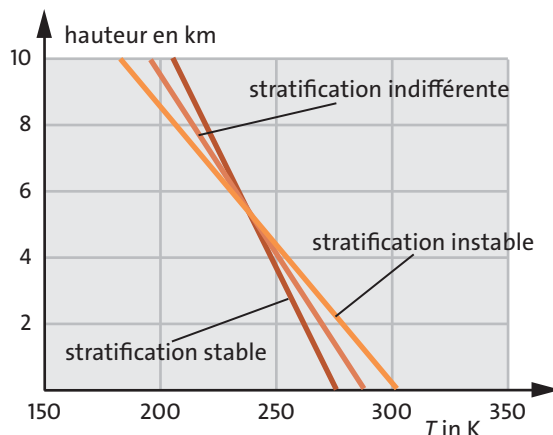
Stratification indifférente d'un gaz :

- la masse volumique diminue vers le haut ;
- la température diminue vers le haut.

La dépendance de la température  $T$  en fonction de l'altitude  $h$  dans le cas d'une stratification indifférente est pourtant très simple, Fig. 8.7. Il s'agit d'une fonction linéaire :

$$T(h) = -a \cdot h + T_0$$

Le facteur  $a$  nous indique dans quelle mesure la température diminue avec l'altitude. Le coefficient  $a$  est appelé le *gradient thermique*. Il dépend du champ gravitationnel (l'intensité du champ gravitationnel  $g$ ) et des propriétés du gaz : de sa masse molaire et de sa capacité thermique. Pour l'air exempt d'eau au-dessus de la surface de la Terre,  $a \approx 10$  K/km.



**Fig. 8.6** Température en fonction de l'altitude pour de l'air sans eau. Si la baisse de température avec l'altitude est plus élevée que dans le cas de la stratification indifférente, la stratification devient stable. Si elle est inférieure, la stratification est instable.

Pour appliquer la formule, il faut fixer la température  $T_0$  au point zéro de l'altitude. Comme point zéro de l'altitude, on choisit par exemple l'altitude du niveau de la mer. Alors,  $T_0$  est la température au niveau de la mer.

Dans la section suivante, cependant, nous verrons que la formule n'est pas encore utile pour l'atmosphère réelle. La raison en est l'eau qui est contenue dans l'air normal.

Une question demeure : à quoi ressemble une stratification stable et une stratification instable d'un gaz ? Comme pour un liquide, nous obtenons une stratification stable à partir d'une stratification indifférente en augmentant la masse volumique en bas et en la réduisant en haut ; ou mieux : en augmentant le gradient de masse volumique. Pour les gaz, une augmentation du gradient de masse volumique s'accompagne d'une réduction du gradient thermique, Fig. 8.7.

Par conséquent, la stratification devient instable si le gradient de masse volumique est plus élevé et le gradient thermique plus faible que pour la stratification indifférente.

Stratification stable d'un gaz :

- le gradient de masse volumique est plus important, le gradient de température plus faible que pour la stratification indifférente ;

Stratification instable d'un gaz :

- le gradient de la masse volumique est plus faible, le gradient de température plus important que pour la stratification indifférente.



## Le transport convectif d'énergie à travers la troposphère

Nous voudrions maintenant chauffer par le bas de l'air, qui est d'abord stratifié indifféremment. Tout comme la stratification de l'eau, la stratification de l'air devient instable, elle bascule. L'air du bas monte vers le haut et l'air du haut descend. La convection s'installe. Tout comme dans le cas d'un liquide, la convection est un processus de brassage. Par le chauffage, nous essayons de perturber constamment la répartition uniforme de l'entropie dans l'air. La convection, en revanche, veille à ce que l'entropie reste uniformément répartie.

Chauffage d'un gaz par le bas :

- la convection s'installe. La stratification indifférente du gaz (entropie uniformément répartie) est toujours rétablie.

### Exercice

1. Une pièce est chauffée avec un radiateur en hiver. Décrivez le parcours de l'entropie. Quelle est la répartition de la température ? La stratification de l'air est-elle instable, stable, indifférente ?

## 8.4 Le transport convectif d'énergie à travers la troposphère

Nous connaissons déjà les aspects les plus importants des 87 % du transfert d'énergie à travers la troposphère mentionné à la section 8.1. L'air est alimenté par le bas en entropie, qui est ensuite déplacée par convection vers la partie supérieure de la troposphère. De là, elle est rayonnée dans l'espace par la lumière infrarouge.

Nous devons encore mentionner une astuce que la nature utilise pour charger l'air d'une quantité maximale d'entropie. (C'est la même astuce que les ingénieurs appliquent lorsqu'ils doivent transporter une grande quantité d'entropie). L'eau est vaporisée à la surface de la Terre. Comme vous le savez, une grande quantité d'entropie est nécessaire pour la vaporisation. La vapeur d'eau se mélange avec l'air restant et est transportée avec lui vers une altitude plus élevée. Là, la vapeur d'eau se condense et des gouttes de pluie se forment. Au cours de ce processus, l'eau restitue l'entropie stockée à l'azote et à l'oxygène de l'air. Bien que la teneur en eau de l'air soit faible, voir section 8.1, l'eau est suffisante pour assurer une partie significative, c'est-à-dire un tiers du transfert convectif d'entropie, vers le haut. Le transfert des deux tiers restants se fait de ma-

nière « normale », c'est-à-dire par chauffage de l'ensemble de l'air, azote et oxygène compris.

Le fait qu'une transition de phase ait lieu a un fort impact sur le pouvoir calorifique de l'air et donc sur le facteur  $a$ . Pour la troposphère de la Terre, on obtient une moyenne de  $a \approx 6 \text{ K/km}$ .

Température dans la troposphère en fonction de l'altitude :  $T(h) = -6 \text{ K/km} \cdot h + T_0$  (8.1)

Bien entendu, la formule n'est valable que jusqu'à une certaine altitude. Au-delà de cette altitude  $h_D$ , l'air devient perméable au rayonnement infrarouge. Là, il libère l'entropie, qu'il a absorbée plus bas, avec le rayonnement électromagnétique vers l'espace. Ce faisant, il se refroidit et redescend vers le bas.

La température  $T(h_D)$  à l'altitude  $h_D$  s'ajuste de telle sorte qu'exactement l'entropie qui est fournie par le bas est libérée dans l'espace. Avec l'équation (8.1), nous obtenons par conséquent une température plus élevée à la surface de la Terre.

Cette différence de température est beaucoup plus importante à la surface de Vénus. Parmi les planètes du soleil, Vénus possède l'atmosphère la plus intéressante. Bien que Vénus ait approximativement la même taille que la Terre, son atmosphère contient environ 90 fois plus de gaz que la Terre, principalement du  $\text{CO}_2$ . En conséquence, la pression à la surface de Vénus est 90 fois plus élevée que la pression à la surface de la Terre, c'est-à-dire environ 90 bar. C'est pourquoi la troposphère de Vénus est beaucoup plus épaisse que celle de la Terre. Et donc, la différence de température entre la partie supérieure et la partie inférieure de la troposphère est beaucoup plus élevée que sur Terre. La température à la surface de Vénus est d'environ 730 K. Sans l'épaisse atmosphère, il ferait très froid sur Vénus.

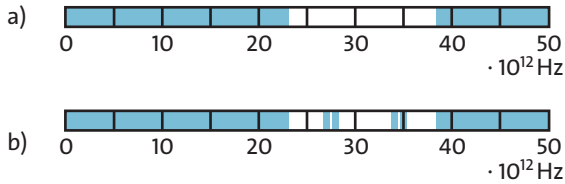
### Exercices

1. Estimez la température que la surface de Vénus aurait si Vénus n'avait pas d'atmosphère.
2. Quito, la capitale de l'Équateur, est située juste sur l'équateur à une altitude de 2850 m au-dessus du niveau de la mer. Estimez la température.

## 8.5 Le transport de l'entropie à travers la fenêtre atmosphérique

La Fig. 8.8a montre pour quels types de lumière la troposphère est transparente. Elle montre la gamme de

fréquences dans laquelle la Terre émet un rayonnement électromagnétique. On constate que la fenêtre atmosphérique est située entre environ  $23 \cdot 10^{12}$  Hz et  $38 \cdot 10^{12}$  Hz. Exprimé en longueurs d'onde : entre  $8 \mu\text{m}$  et  $13 \mu\text{m}$ . Le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau sont responsables de l'absorption. L'azote et l'oxygène sont transparents dans toute la gamme spectrale.



**Fig. 8.8** Transparence de la troposphère dans la gamme spectrale dans laquelle la surface de la Terre émet : (a) Air normal, (b) Air avec impuretés CFC.

Bien que le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{O}$  ne constituent qu'une petite partie de l'air, ces gaz jouent un rôle important pour le bilan thermique de la Terre. Sans eux, il n'y aurait pas seulement une fenêtre pour la lumière infrarouge, mais l'atmosphère serait transparente dans tout le domaine infrarouge, et il ferait beaucoup plus froid sur Terre.

Le rayonnement qui traverse la fenêtre atmosphérique est responsable de 13 % des transferts d'énergie qui ne se produisent pas par convection. Le rayonnement infrarouge, qui est absorbé par l'air, réchauffe l'air et contribue ainsi au transfert convectif, comme nous l'avons vu dans la section précédente.

## 8.6 L'influence des gaz à effet de serre sur le transport d'entropie à travers la troposphère

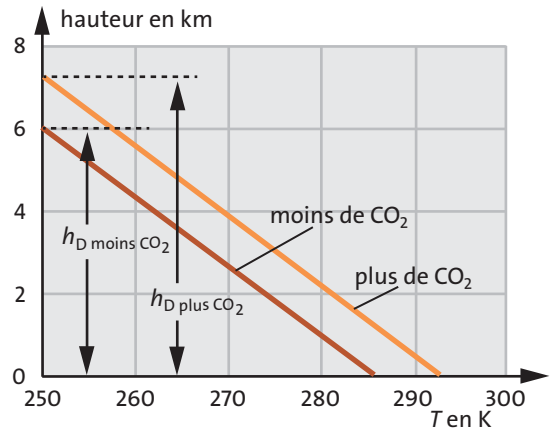
Des gaz sont créés par les différentes activités sur Terre et libérés dans l'atmosphère. Ces gaz peuvent entraver le transfert d'entropie à travers la troposphère de deux manières.

Si les gaz absorbent dans la gamme de la fenêtre atmosphérique, comme les chlorofluorocarbones (CFC), la fenêtre devient plus petite, Fig. 8.8b. En conséquence, la température de la surface de la Terre augmente jusqu'à ce que l'évacuation de l'entropie soit à nouveau assurée. A la fois l'évacuation par convection et le rayonnement à travers la fenêtre atmosphérique augmentent si la température de la surface de la Terre s'élève.

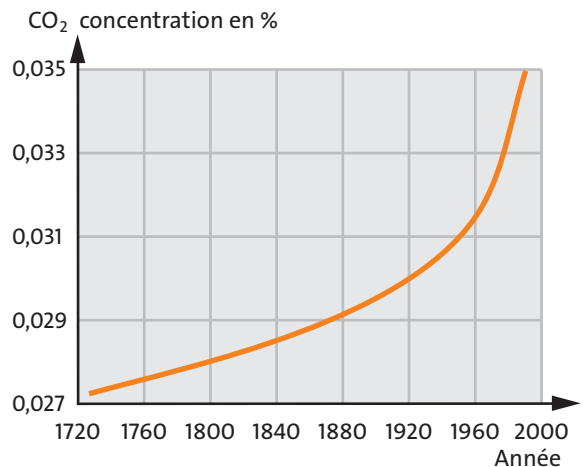
Cependant, l'évacuation de l'entropie est également entravée par des gaz qui n'absorbent pas dans la fenêtre atmosphérique, mais dans une zone où la troposphère s'absorbe elle-même, par exemple par du dioxyde de carbone supplémentaire. Le dioxyde de carbone est créé lors de la combustion du charbon et des hydrocarbures, c'est-à-dire de l'essence, du diesel, du kérosène, du gaz naturel, etc. Il est évacué dans l'atmosphère en très grande quantité.

A partir de l'altitude  $h_D$ , la troposphère est transparente pour tout rayonnement infrarouge car pratiquement tout le  $\text{CO}_2$  se trouve en dessous de  $h_D$ .

Si la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'air augmente,  $h_D$  augmente. Le point à partir duquel les émissions sont libérées dans l'espace augmentera. Comme  $h_D$  augmente alors



**Fig. 8.9** La ligne droite  $T(h)$  se déplace parallèlement vers des températures plus élevées lorsque la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'air augmente.



**Fig. 8.10** Teneur en  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère terrestre au cours des 200 dernières années.

que  $T(h_D)$  reste égale, la température à la surface de la Terre doit augmenter. La Fig. 8.9 montre comment la ligne droite  $T(h)$  se déplace lorsque la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'air augmente. On le voit : plus il y a de  $\text{CO}_2$  dans l'air, plus la température à la surface de la Terre est élevée.

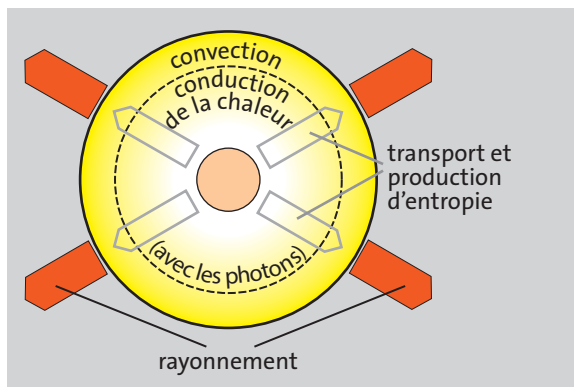
La Fig. 8.10 montre la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère terrestre au cours des 200 dernières années.

## 8.7 Le transport de la chaleur au sein du soleil et des autres étoiles

Une étoile a quelque chose en commun avec l'atmosphère de la Terre, plus précisément avec la troposphère. Pour donner un exemple concret, nous allons examiner l'étoile « soleil » dans ce qui suit.

À l'intérieur du soleil, dans une région dont le diamètre représente environ 10 % du rayon du soleil, se déroule une réaction nucléaire au cours de laquelle de l'entropie est produite. La température y est d'environ 15 millions de K. L'entropie créée doit être transportée vers l'extérieur. Elle doit donc pénétrer dans la zone d'hydrogène gazeux située en dehors de la zone de réaction. Sur la surface extérieure du soleil, dont la température est d'environ 6000 K, elle est rayonnée par la lumière solaire.

Tout comme pour la troposphère de la Terre, nous avons une source d'entropie à l'intérieur, et l'entropie créée doit être transportée vers l'extérieur par un gaz dans le champ gravitationnel, Fig. 8.11.



**Fig. 8.11** Dans le soleil, l'entropie créée au centre doit traverser une couche de gaz dans le champ gravitationnel. La conductivité thermique du gaz est cependant si bonne que celui-ci reste stratifié de manière stable. La convection ne se produit que dans le dixième du rayon extérieur du soleil.

On pourrait s'attendre à ce que le transfert fonctionne de la même manière que dans la troposphère. Le gaz se stratifierait indifféremment. Grâce au chauffage par le bas, la convection apparaîtrait pour assurer que l'entropie soit transportée vers l'extérieur et que la stratification indifférente soit maintenue. Cependant, cela ne se produit que dans le dixième du rayon extérieur du soleil. Sur la partie la plus longue du trajet, quelque chose d'autre se produit.

La cause en est que le gaz du soleil, contrairement à l'air de la Terre, est un bon conducteur de chaleur. La conduction thermique est assurée par la lumière qui est constamment absorbée et émise.

Pour comprendre les conséquences de cette conduction thermique, nous faisons une expérience de pensée : le gaz est vigoureusement agité de sorte qu'une stratification indifférente apparaisse. Comme nous le savons, la stratification indifférente s'accompagne d'une certaine baisse de la température. Dans le cas du soleil, cette baisse de température se traduit cependant par un fort courant d'entropie car le gaz est, comme nous l'avons dit, un bon conducteur de chaleur. Ce courant d'entropie est plus important que ce qui est nécessaire pour transporter au loin l'entropie, qui est créée à l'intérieur. Par conséquent, la différence de température dans la couche de gaz diminue dans notre expérience de pensée jusqu'à ce que le courant d'entropie ait atteint la bonne valeur. Comme la baisse de température est maintenant inférieure à celle qui correspond à la stratification indifférente, la stratification résultante est stable. Il n'y a pas de convection.

### Exercice

1. L'entropie est créée sur le chemin du centre à la surface du soleil. De combien le courant d'entropie augmente-t-il ?