

Thermodynamique

2^{ème} Edition (2005/2006)

15 heures de cours

Première année de licence « Sciences Pour l'Ingénieur » (SPI), module P26

Université Paul Cézanne



Ce document peut être téléchargé en version couleur depuis l'adresse
(www.fresnel.fr/perso/wagner)

Frank Wagner, Institut Fresnel.

- Ouvrages conseillés:
 - M. Bertin, J.P. Faroux et J Renault: « Thermodynamique »
Un classique de l'enseignement en France.
 - Nouvelle édition: L. Bocquet, J.P. Faroux et J Renault:
« Toute la Thermodynamique ... » (Mêmes notations que le cours)
 - Peter W. Atkins: « Chimie Physique », DeBoeck Université
ou l'original en anglais: « physical chemistry »
Donne des bases de manière très claire avec des
exemples et des dessins, mais formellement moins strict.

Remarques d'introduction

- La thermodynamique est une discipline fondamentale de la physique, qui englobe et lie des aspects microscopiques et macroscopiques. De ce fait elle est à la base de la compréhension des matériaux.
- Comprendre « la thermo », c'est mieux comprendre son environnement.
- Ce cours est censé:
 - mettre en évidence la liaison du microscopique avec le macroscopique
 - poser des bases et donner des définitions correctes
 - donner et expliquer certaines relations macroscopiques en liaison avec les gaz et la conduction de chaleur
- Notation: Dans ces notes les grandeurs vectorielles sont en gras

Table des matières (liste des points importants)

1. Introduction

- *Systèmes thermodynamiques* et leur description à l'aide de *variables d'état*, nombre de molécules par système (*nombre d'Avogadro* N_A).
- Notion d'*équilibre*, définition de la *pression* P , et de la *température* θ .
- Transformations de systèmes thermodynamiques.

2. La loi des gaz parfaits

- Dépendances observées entre P , θ et V . Existence d'une *température absolue* T .
- Formulation macroscopique de la *loi des gaz parfaits* : $P V = n R T$

3. Théorie cinétique des gaz

- *Modèle microscopique* d'un gaz parfait monoatomique.
- Développement de la *distribution statistique des vitesses* des particules (*distribution de Maxwell*), vitesses caractéristiques : $\langle v_0 \rangle$, $\langle v \rangle$, $\langle v^2 \rangle$.
- Pression exercée par le système, formulation microscopique de la loi des gaz parfaits.
- *Signification microscopique de la température*.
- *Energie cinétique du système*.

4. Premier principe : Energie interne

- Enoncé, définition de la fonction d'état *Energie Interne* U . Importance du fait que U est fonction d'état.
- Les deux formes de transfert d'énergie : *transfert thermique* (transfert de chaleur Q) et *transfert mécanique* d'énergie (travail effectué W)
- *Notations de grandeurs infinitésimales* en thermodynamique.
- Bilan énergétique d'un système, *conservation d'énergie*.

5. L'étude de quelques transformations

- Les différents *types de transformation* : *réversible*, *quasi-statique*, *quelconque*
- Travail d'une expansion contre une pression externe
- Travail d'une expansion isobare réversible
- *L'importance des réservoirs* pour la réalisation des transformations isothermes

6. Les capacités calorifiques

- Définition parlante de C_P et C_V
- *Calorimétrie*
- Notations et notions de *calcul différentiel pour la thermodynamique*.
- Définition formelle de C_P , C_V , *relation de Mayer pour le gaz parfait*.
- Définition de la fonction d'état *Enthalpie* H .

7. Transformation réversible adiabatique

- *Définition de γ* .
- Démonstration de la *loi de Laplace*.
- Représentation d'une transformation adiabatique dans le graphe $P(V)$, comparaison avec une transformation isotherme.
- Travail d'une transformation adiabatique

8. Deuxième principe : Entropie

- Description microscopique d'une *transformation irréversible (donc spontanée)*.
- La probabilité que le système revienne dans l'état initial.
- Énoncé du second principe, postulat de l'*Entropie S*, principe d'extremum.
- *Inégalité de Clausius, troisième principe* de la thermodynamique.
- Définition de l'*équation fondamentale*, discussion de sa validité.
- Comment procéder pour en déduire des *relations thermodynamiques complexes*.
- Transformations spontanées et définition des fonctions d'état *Energie de Gibbs G* et de *Energie Libre F*.
- *Détente de Joule* ou comment procéder pour calculer une *transformation générale*. (Transformation imaginaire réversible.)

9. Machines thermiques

- Idée et représentation schématique d'une *machine thermique ditherme*.
- Définition de l'*efficacité d'une machine thermique*.
- *Cycle de Carnot*, sens moteur d'un cycle dans le diagramme P(V).
- Calcul des efficacités en passant par le *bilan entropique* et le *bilan énergétique* pour l'exemple d'une *pompe à chaleur*, d'une *machine frigorifique*.
- Le *moteur à explosion*.

10. Changements de Phase

- *Définition d'une phase* et *diagramme de phases P(T)*.
- Transitions de phases et leurs *chaleurs latentes (enthalpies de changements de phase)*.
- Interprétation microscopique des changements de phase : Changement de l'entropie associée, changements des distances intermoléculaires, potentiel intermoléculaire Lennard-Jones.
- Transitions de *phases en diagramme P(V)*.
- Equation d'état tenant compte des forces intermoléculaires : *Gaz Van-der-Waals*.
- Le *cycle thermodynamique du frigo* à liquide condensable.

11. Systèmes ouverts

- *Equation fondamentale pour un système ouvert*.
- Définition du *potentiel chimique*.
- La relation de *Gibbs-Duhem* (pas traité en cours magistral).
- *Deux phases en équilibre*, l'importance du potentiel chimique (traité succinctement en cours).

12. Transferts de chaleur

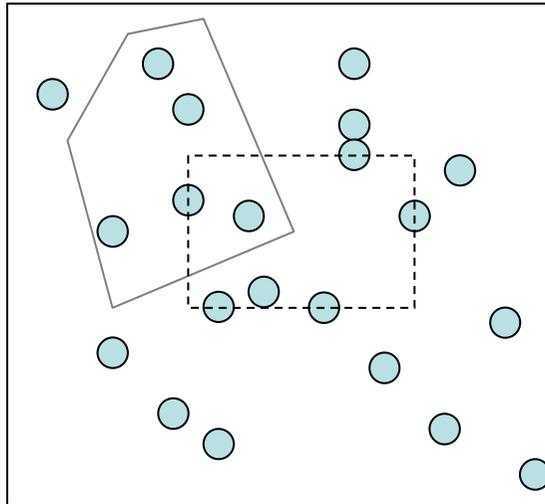
- Définition du *flux de chaleur* et de la *densité de flux*.
- *Les différents modes de transfert de chaleur*.
- Les caractéristiques particulières de la *conduction de chaleur (diffusion thermique)*, *équation de la chaleur*.
- Les caractéristiques particulières du *transfert conducto-convectif*.
- Les caractéristiques particulières du *transfert radiatif*.
- Résumé des caractéristiques.

Annexe

- Liste des symboles utilisés (non-exhaustive).

Chap. 1 - Introduction

1.1 - Le SYSTEME thermodynamique...



...est caractérisé par la nature des parois (parfois imaginaires) qui l'entourent.

Si la parois permet
uniquement le
passage de

Le système est dit

rien

isolé (fermé et adiabatique)

matière

ouvert et adiabatique

chaleur

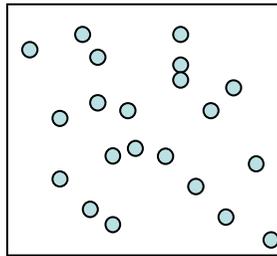
fermé (et diatherme)

Exemples: Récipient isotherme fermé: système isolé

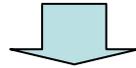
Radiateur: système fermé et diatherme

Casserole d'eau bouillante: système ouvert et diatherme

1.2 - Description microscopique d'un système thermodynamique



N entités inertes



6N informations
(positions et vitesses)

Quelle valeur a N ?

Pour mesurer la quantité de matière, on utilise l'unité **mol**: Une mole est constituée de $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ entités. (N_A = nombre d'Avogadro)

Définition de N_A : Nombre d'atomes dans
12g de l'isotope de carbone C_{12} pur

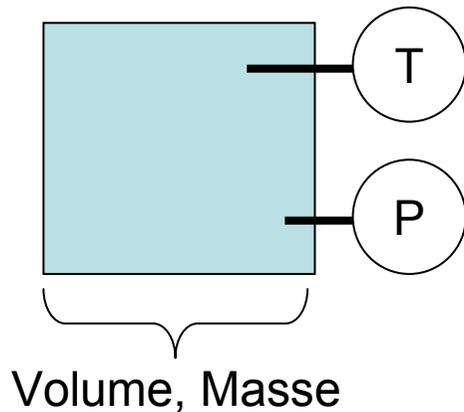
Volume d'une mole de gaz parfait = 22.4 litres
(dans les conditions standards: 0°C , 101325 Pa)

Volume d'une mole
d'eau = 18 ml

Impossible de résoudre $> 10^{23}$ équations de mouvement

→ Approche statistique (mécanique statistique = thermodynamique)

1.3 - Description macroscopique d'un système thermodynamique



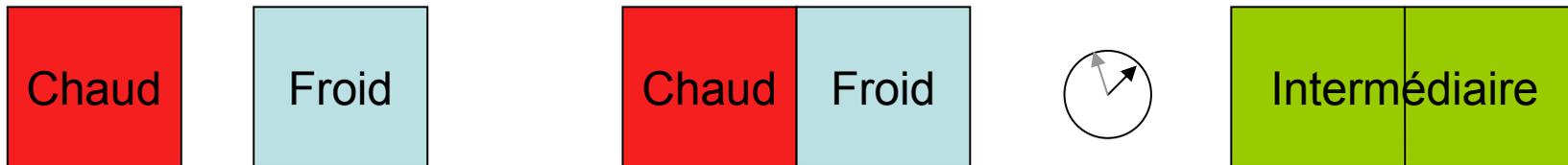
Typiquement on a seulement besoin de quelques paramètres pour décrire le système de manière satisfaisante. Ces paramètres sont appelés les **VARIABLES D'ETAT**.

Exemples: température, pression, volume et quantité de matière
mais aussi: polarisation, magnétisation, ...

On parle de paramètres *extensifs* si en combinant deux systèmes identiques leur valeur double (comme la masse).

Les paramètres qui restent constants en combinant deux systèmes identiques sont dits *intensifs* (comme la température).

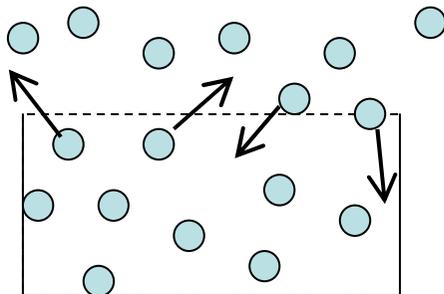
1.4 - Équilibre d'un système thermodynamique



En équilibre les variables d'état ne varient plus sur l'échelle temporelle des observations.

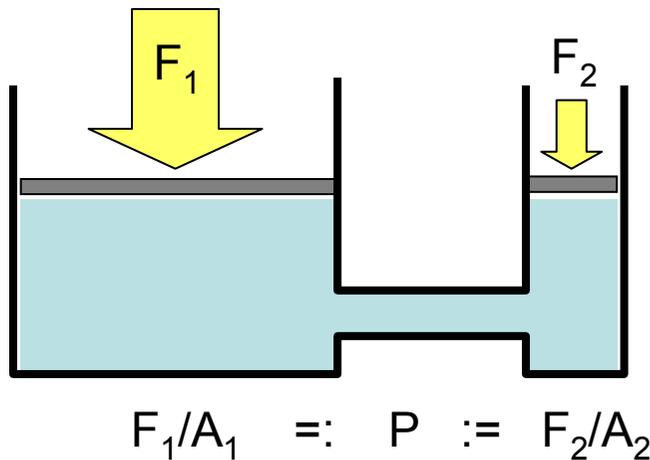
Au niveau microscopique l'équilibre thermodynamique est un équilibre dynamique. *Le système n'est jamais figé.*

Par exemple, pour un système ouvert en équilibre, le flux sortant de particules d'une certaine sorte équivaut au flux entrant de particules de même sorte.



Pour des systèmes homogènes en équilibre la mesure d'une variable d'état ne dépend pas de l'endroit de la mesure.

1.5 – Définition de la pression



La pression P est le paramètre qui décrit l'*équilibre mécanique* entre deux pistons communicants.

Au niveau MICROSCOPIQUE: La force exercée par **un gaz** est composée de toutes les forces résultants des chocs élastiques des particules contre la paroi du récipient. Dans le cas d'**un liquide**, il est préférable de parler des forces répulsives comme origine de la pression, car les interactions entre les molécules sont dominantes.

La pression est une grandeur scalaire. Causée par un fluide, elle exerce une force sur la paroi, qui est dirigée vers l'extérieur.

Définition de la pression P : $d\mathbf{F} = P dA \mathbf{u}$

Avec: P la pression du fluide, dA un élément de surface, \mathbf{u} le vecteur unitaire ($|\mathbf{u}|=u=1$) vers l'extérieur, $d\mathbf{F}$ la force résultante.

Unité SI: $[P] = \text{N/m}^2 =: \text{Pa}$ (La pression atmosphérique est d'environ 10^5 Pa)

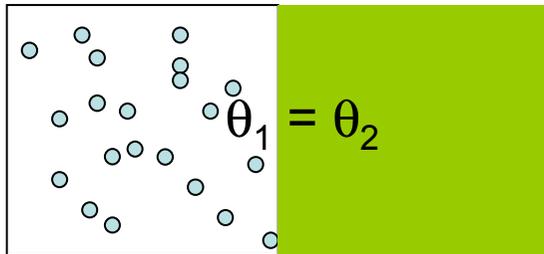
Anciennes unités: bar, atm, mmHg = torr, psi (pound per square inch)

1.6 – Définition de la température

Enoncé du principe 0 de la thermodynamique:

Si le corps A est à l'équilibre thermique avec le corps B et le corps B est à l'équilibre thermique avec le corps C, alors le corps C est à l'équilibre thermique avec le corps A. (L'équilibre thermique est transitif)

On peut associer à chaque corps un paramètre θ qui est égal pour deux corps en équilibre thermique et est appelé **température**.



Récipient de gaz et corps solide en *équilibre thermique*.

Leur point commun ?
Par définition la température

REMARQUES

Comme toutes les variables d'état, la température est seulement définie pour un *système qui est à l'équilibre* (au moins localement).

La température est mesurée indirectement par son effet sur un système thermodynamique donné (dilatation, effet thermoélectrique).

Cette définition de la température ne fixe pas d'échelle. Il y a plusieurs échelles utilisées. Principalement: °C, °F, K (détails en TD)

1.7 – Transformations de systèmes thermodynamiques

Quel est le développement des variables d'état du système thermodynamique lors d'une action externe qui implique le système ?

Par exemple: Comment « réagit » le gaz, si je chauffe le récipient?

L'étude des TRANSFORMATIONS des systèmes thermodynamiques est LE point important pour la construction de machines thermiques et la compréhension de la thermodynamique en général.

Un système qui est particulièrement facile à étudier est le **gaz parfait**:

Un gaz parfait peut être comprimé au volume zéro (parce que les particules sont ponctuelles) et ne se liquéfie jamais (parce qu'il n'y a pas de forces d'interaction entre les particules).

Chap. 2 - Comportement des gaz parfaits

Expérimentalement, on trouve avec les gaz rares (Ne, Ar, Xe, ...):

1° La loi de Charles: la pression P augmente linéairement avec la température θ si le volume V et le nombre de moles de gaz n sont constants.

2° La loi de Gay-Lussac: V augmente linéairement avec θ si P et n sont constants.

3° Le produit $P V$ est constant, si θ et n sont constants (aussi valable pour des gaz réels). La constante dépend de manière linéaire de θ et elle est proportionnelle à n .

Ces observations sont indépendantes de l'échelle de température utilisée.

Puisque P , V et n sont toujours positifs, il est clair qu'il existe une température minimale θ_0

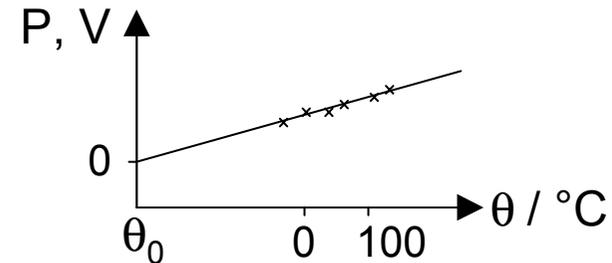
$$\theta_0 = -273.15 \text{ }^\circ\text{C} =: 0 \text{ K (Kelvin)}$$

C'est par rapport à cette température minimale qu'on mesure la *température absolue en Kelvin*. Hormis le point zéro, l'échelle Kelvin est *par définition* identique à l'échelle $^\circ\text{C}$.

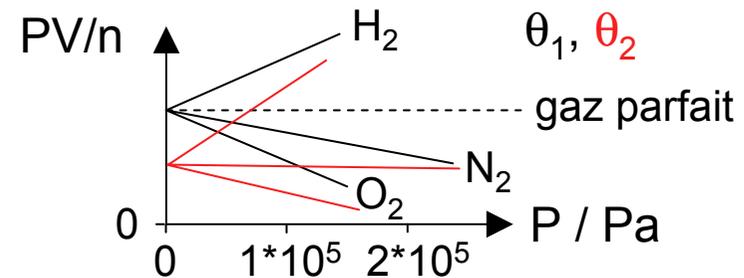
L'échelle Kelvin a une interprétation microscopique et est donc l'échelle à utiliser en sciences ! Le symbole T dans les formules veut dire: Température absolue en Kelvin.

VISUALISATIONS

1° et 2° sont bien suffisantes pour montrer l'existence d'une température absolue, mais la détermination de θ_0 reste problématique (extrapolation).



3° permet une détermination précise de θ_0 basée sur l'observation de différents gaz réels à deux températures. Pour chaque θ on obtient un point d'intersection



2.1 - L'équation d'état du gaz parfait

Les observations 1 et 2 se résument dans la loi des gaz parfaits:

$$P V = n R T$$

Avec $R = 8.314 \text{ J / (mol K)}$, la constante des gaz parfaits et T la température absolue (en Kelvin).

Chap. 3 – Théorie cinétique des gaz parfaits

On peut décrire un gaz parfait comme un ensemble de particules de volume négligeable (comparé au volume du récipient), sans interactions autres que des chocs élastiques (entre elles et avec les parois du récipient).

Avec cette idée et l'homogénéité de l'espace uniquement, il est possible en utilisant des moyens mathématiques simples de démontrer une multitude de relations qui décrivent le comportement des gaz parfaits.

Au lieu de calculer les 10^{23} équations de mouvement, nous allons chercher des informations statistiques sur les molécules.

Les positions ne sont pas intéressantes, car la distribution est homogène et nous savons qu'il y a N particules dans le Volume V .

Donc nous allons étudier la distribution statistique des vitesses:

Quel est le pourcentage de molécules ayant une vitesse entre v et $v + dv$?

(Pourcentage = Probabilité * 100)

3.1 – La distribution de Maxwell

La probabilité, $Pro3D$, qu'une particule ait une vitesse $\mathbf{v}' = (v'_x, v'_y, v'_z)$ telle que $v_x < v'_x < v_x + dv_x$ et $v_y < v'_y < v_y + dv_y$ et $v_z < v'_z < v_z + dv_z$ est :

$$Pro3D =: \varphi(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z \quad (\text{nous définissons par cette phrase la densité de probabilité } \varphi(\mathbf{v}))$$

De même pour la probabilité, $Pro1D_x$, qu'une particule ait une vitesse v'_x entre v_x et $v_x + dv_x$: $Pro1D_x =: F(v_x) dv_x$ (Définition de la densité de probabilité $F(v)$)

La probabilité pour les axes y et z doit être la même que pour l'axe x, donc:

$Pro1D_y = F(v_y) dv_y$ et $Pro1D_z = F(v_z) dv_z$ avec la même fonction F dans les 3 cas

Comme les trois axes sont statistiquement indépendants on a aussi:

$$Pro3D = Pro1D_x Pro1D_y Pro1D_z \quad , \text{ ou } \varphi(\mathbf{v}) = F(v_x) F(v_y) F(v_z) \quad (1)$$

Comme il n'y a également pas de préférence dans l'espace, nous savons que $\varphi(\mathbf{v})$ ne dépendra que du module v de la vitesse \mathbf{v} ou, pour la facilité des calculs, on va dire qu'elle dépend de \mathbf{v}^2 . Donc:

$$\varphi(\mathbf{v}) =: f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (\text{Définition de } f \text{ par un changement de variables de } \varphi)$$

$$\text{Et avec (1): } f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = F(v_x) F(v_y) F(v_z) \quad (2)$$

Distribution de Maxwell (suite)

Pour le cas $v_y = 0$ et $v_z = 0$ on obtient: $f(v_x^2) = F(0)^2 F(v_x) \Rightarrow F(v_x) = f(v_x^2) / F(0)^2$

Utilisons les trois relations obtenues ainsi pour réécrire (2), et nous avons:

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{F(0)^6} f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2) \quad (2')$$

Cette équation, dite *équation fonctionnelle*, est uniquement satisfaite par:

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = F(0)^3 \text{Exp}(-B \{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\})$$

La condition de normalisation unidimensionnelle: $\int_{-\infty}^{\infty} F(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} F(0) e^{-B v_x^2} dv_x = 1$
 nous donne $F(0) = \sqrt{B/\pi}$

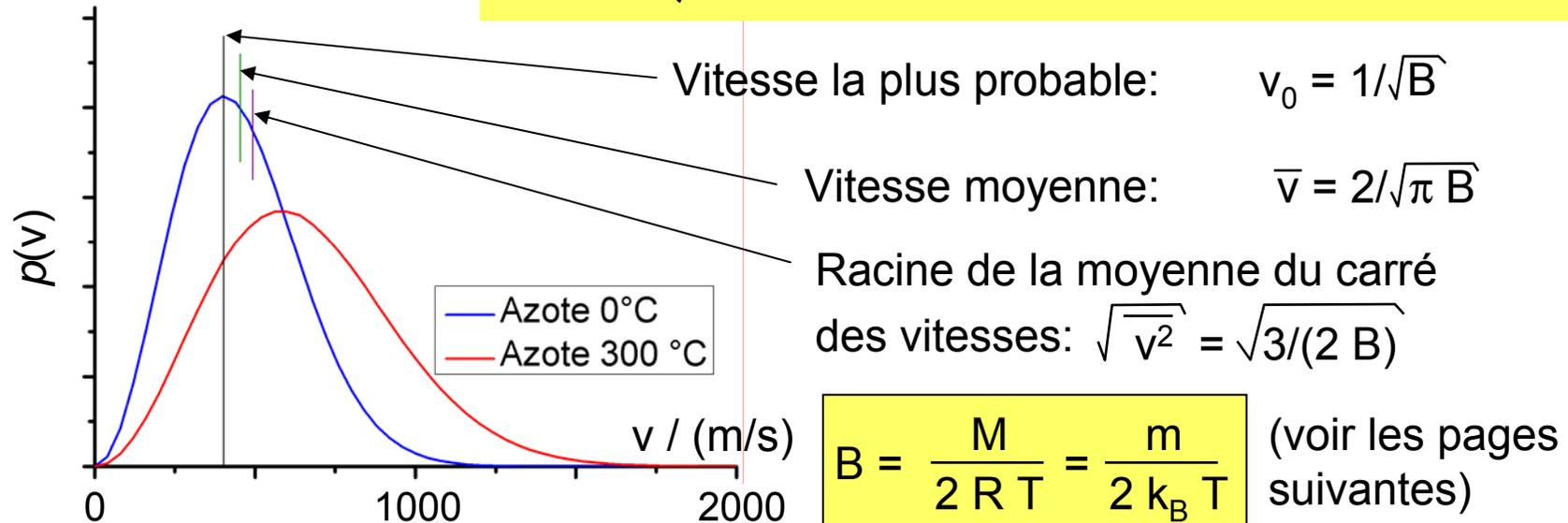
Et la probabilité cherchée *Pro3D* est alors:

$$Pro3D = (B/\pi)^{3/2} \text{Exp}(-B \{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\}) dv_x dv_y dv_z \quad (\text{en coordonnées cartésiennes})$$

Afin d'exprimer la dépendance de la probabilité du module de la vitesse v il est préférable de transférer l'expression en coordonnées sphériques. Pour ce faire, on remplace $dv_x dv_y dv_z$ par $4 \pi v^2 dv$.

Distribution de Maxwell (fin)

$Pro3D = p(v) dv$, avec: $p(v) = \frac{4 B^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v^2 \text{Exp}(-B v^2)$, la distribution de Maxwell



Avec cette information on peut calculer (sur la base du modèle):

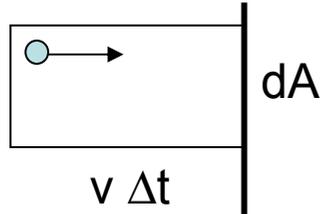
La pression exercée par le gaz, l'énergie cinétique du système, la fréquence des collisions, la moyenne des distances entre deux collisions (libre parcours moyen), le pourcentage des particules qui peuvent passer un certain seuil d'énergie, ...

Nous avons **un seul paramètre** B pour décrire la distribution des vitesses des particules ! Comment est-il lié avec les valeurs macroscopiques ?

3.1.1 – Le lien du paramètre B avec les paramètres d'état (macroscopiques)

Calcul de la PRESSION (Force sur une paroi exercée par un gaz parfait)

Choc élastique perpendiculaire à une paroi:



Avant choc: $q = mv$ Après choc $q' = -mv$ ➔ Donc $\Delta q = 2 mv$
 (Avec m la masse de la particule, v sa vitesse et q la quantité de mouvement)

Pour un changement de quantité de mouvement, on a: $F \Delta t = \Delta q$

Nombre de particules considérés

Volume considéré

Partie des particules avec une direction +x

$$\text{Donc: } P_v = \frac{F_v}{A} = \frac{v \Delta t dA N/V * 1/6 * 2mv}{\Delta t dA} = 1/3 N/V m v^2$$

Ce serait la pression, si toutes les particules avaient la vitesse v

Pour obtenir la vraie pression macroscopique P il suffit de faire la moyenne:

Alors: $P = \overline{P_v} = 1/3 N/V m \overline{v^2}$ ou: $P V = N m \overline{v^2} / 3 = n M v^2 / 3$ ($N m = n M =$ la masse du système)

En comparant ceci avec $P V = n R T$, et en utilisant: $\overline{v^2} = 3/(2 B)$

Nous trouvons la relation cherchée:

$$B = \frac{M}{2 R T} = \frac{m}{2 k_B T}, \quad k_B : \text{constante de Boltzmann}$$

3.2 - Énergie cinétique de l'ensemble

L'énergie cinétique $e_{cin, i}$ de la particule i étant $\frac{1}{2} m v_i^2$ l'énergie cinétique

moyenne d'une particule est:
$$\overline{e_{cin}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e_{i,cin} = \frac{1}{2} m \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

En reformulant l'équation d'état telle que l'énergie cinétique moyenne d'une particule y apparaisse, on obtient: $P V = 2/3 N \frac{1}{2} m \overline{v^2} = n R T$

L'énergie cinétique du système entier est donc: $U = N \frac{1}{2} m \overline{v^2} = 3/2 n R T$

Ou en exprimant $\overline{e_{cin}}$ avec la température au lieu des vitesses: $\overline{e_{cin}} = 3/2 k_B T$

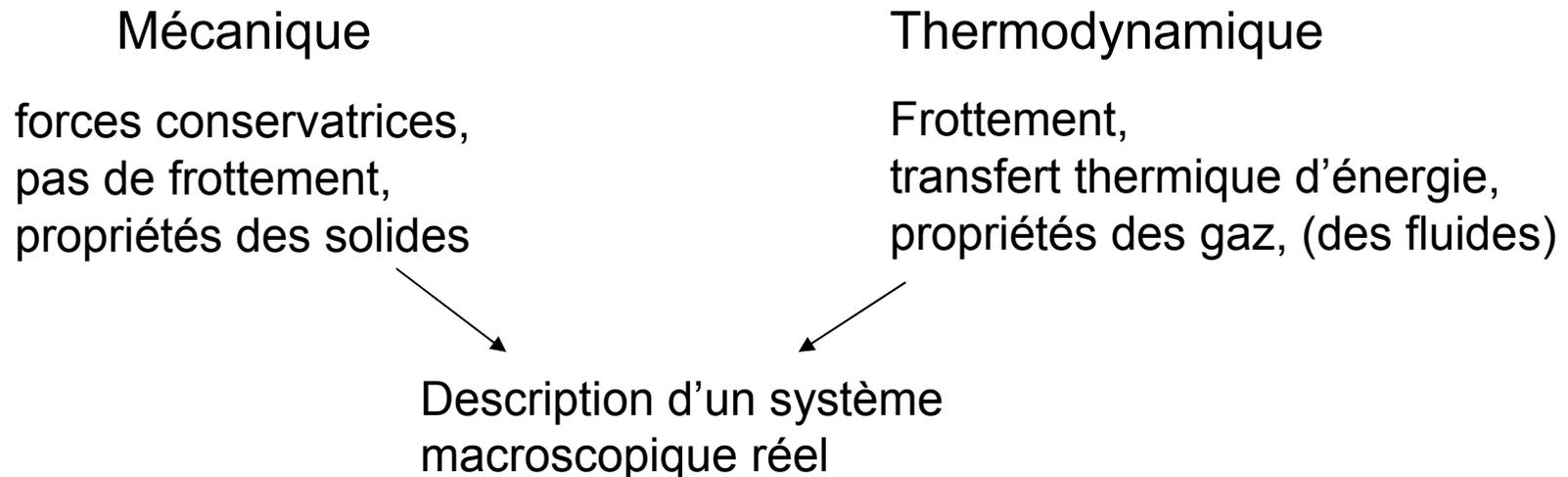
REMARQUE Ce résultat est un cas particulier d'une règle plus générale, le *théorème d'équipartition de l'énergie* qui dit que dans les limites de son application (assez générale) une molécule peut stocker une énergie de $\frac{1}{2} k_B T$ par degré de liberté actif. (Pour un système à l'équilibre thermodynamique)

Signification de la température absolue: A un facteur prêt la température T donne l'énergie cinétique (désordonnée) d'une molécule de gaz.

Chap. 4 – L'énergie interne

4.1 - Les rôles de la thermo et de la mécanique

L'énergie interne du gaz parfait (monoatomique) est le cas le plus simple de l'énergie interne U d'un système, celle-ci étant définie comme la *moyenne temporelle* de son énergie totale E . L'énergie totale se décompose en général en: $E = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{potentielle}} + E_{\text{interactions}}$ et fluctue légèrement dans le temps (comme la pression d'ailleurs).



L'énergie interne est la partie de l'énergie totale qui n'est pas prise en compte en mécanique.

4.2 - Premier principe: Energie Interne

Premier principe: L'énergie interne U est une fonction d'état macroscopique et extensive. Une fonction d'état est une fonction qui ne dépend que de variables d'état.

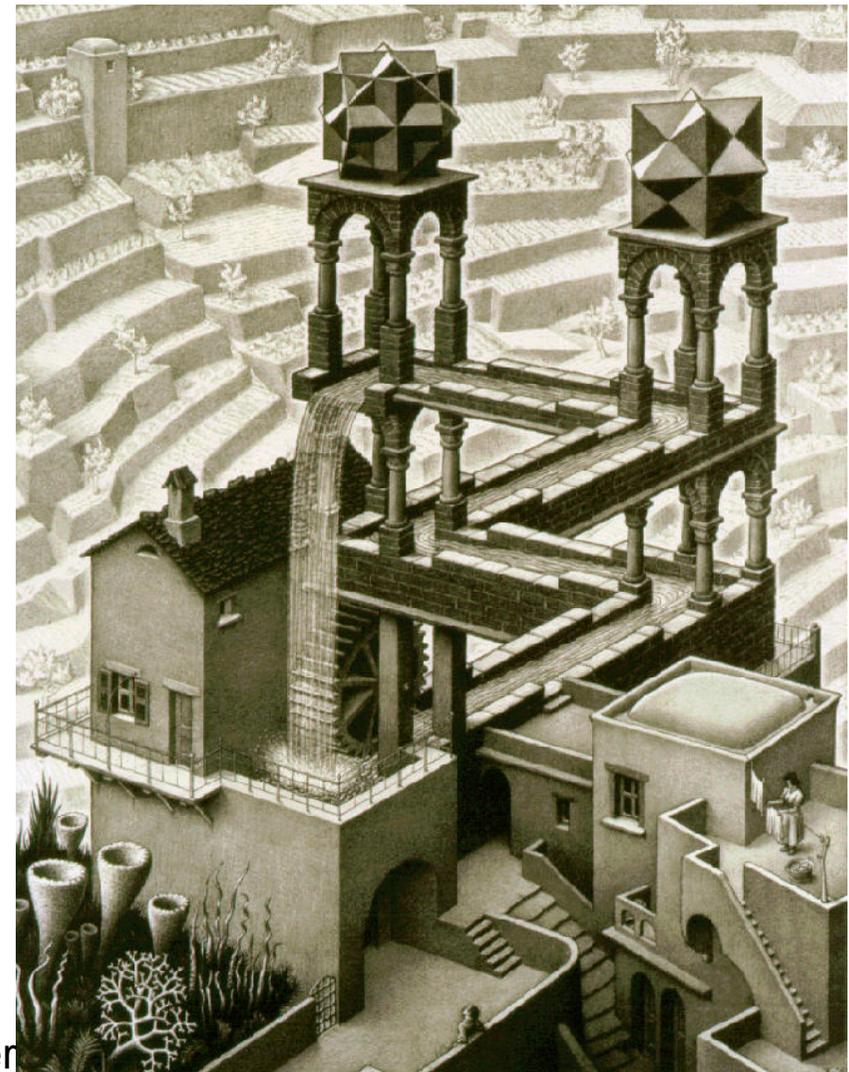
Pourquoi est-ce que U *doit* être fonction d'état ?

Si elle ne l'était pas, il existerait deux versions d'un seul état avec différentes énergies internes. Donc en changeant entre les deux versions de cet état on pourrait gagner de l'énergie sans transformation du système!

Ce serait un *mouvement perpétuel* de premier degré.

La cellule photovoltaïque qui génère le courant pour l'ampoule qui irradie la cellule photovoltaïque....

La roue à eau qui alimente la pompe qui fait tomber l'eau sur la roue....



Artiste: Escher

4.3 – Transfert thermique d'énergie

Quelle est la valeur de l'énergie interne de 1 litre de Néon sous conditions standards (101325 Pa, 0°C) par exemple?

1 mole occupe 22.4 L, nous avons donc 0.045 mol et alors $U_{0^\circ\text{C}} = 152 \text{ J}$

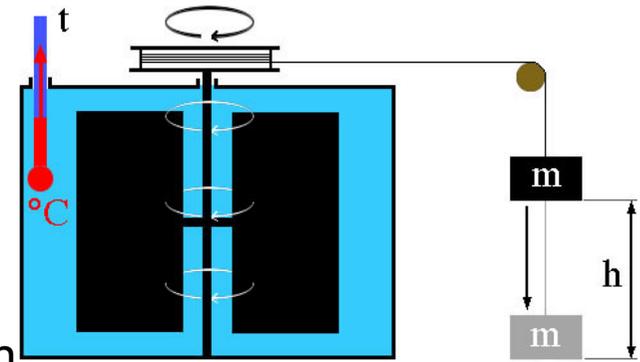
Si nous plongeons le récipient (indéformable) dans de l'eau bouillante nous obtenons $U_{100^\circ\text{C}} = 208 \text{ J}$. La différence d'énergie de 56 J a été transférée au travers des parois du récipient sans changement de volume par un **transfert thermique**.

(Dans beaucoup de livres on peut lire la formulation « l'énergie a été apportée sous forme de **chaleur** »).

Au niveau microscopique, on peut imaginer que les molécules des parois chaudes « tapent » les molécules lentes du gaz froid et les accélèrent ainsi de manière désordonnée.

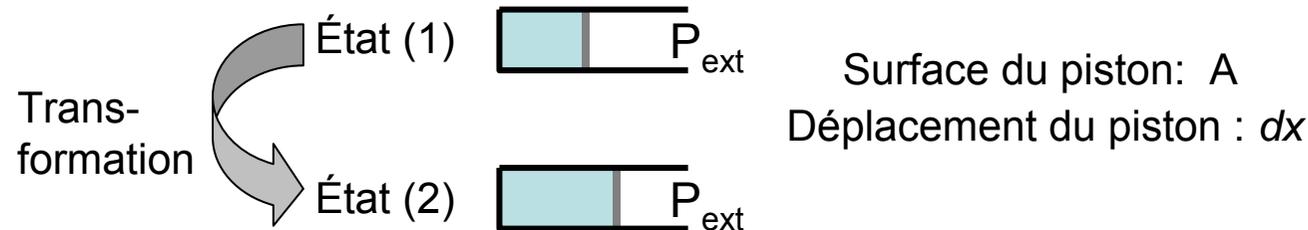
4.4 – Transfert mécanique d'énergie

De même, on peut augmenter l'énergie interne d'un système en y effectuant du travail mécanique. Par exemple *l'expérience de Joule* a montré que le fait de remuer de l'eau augmente sa température.



(Dessin E. Walravens)

Un exemple où l'énergie interne baisse parce que le système effectue du travail mécanique est l'expansion d'un gaz parfait:



Le travail infinitésimal effectué est donc:

$$\delta W = - P_{\text{ext}} A * dx = - P_{\text{ext}} dV, \text{ avec } dV > 0 \text{ car } dV = V_2 - V_1 \text{ et } V_2 > V_1$$

Un travail effectué par le système correspond à un flux d'énergie du système vers l'extérieur. Dans le bilan énergétique du système, le travail est donc négatif.

Au niveau MICROSCOPIQUE ...

Dans un système qui reçoit ou effectue du travail, un mouvement ordonné est superposé pendant la transformation au mouvement désordonné (thermique) permanent.

Pourquoi utiliser les d et δ ?

Si on veut définir des grandeurs de sorte que leur définition « s'adapte » aux situations particulières des systèmes concrets, on les définit souvent sous forme différentielle! \longrightarrow Les lois sont simples et toujours valables.

Une relation sous forme différentielle s'adapte aux situations concrètes parce qu'il faut que l'on l'intègre pour obtenir la relation macroscopique en tenant comptes des particularités du système.

Imaginons que nous étudions un système décrit par une fonction $f(x)$ dont nous ne connaissons qu'un point précis. Si f n'est pas trop « courbée » nous pouvons avancer d'un petit pas Δx sans grande erreur en faisant une approximation linéaire utilisant la pente de la courbe f' au point que nous connaissons.

Cette approximation linéaire sur la distance Δx est par contre seulement justifiée si f n'est pas trop « courbée ». On ne peut généraliser cette approche que si l'on utilise des **quantités infinitésimales** notées par des d ou des δ devant la variable.

Les symboles d et δ sont réservés pour décrire des quantités infinitésimales (aussi petites que l'on veut mais fixes), d étant utilisé uniquement pour les grandeurs que l'on peut décrire par une fonction.

4.5 - Conservation de l'énergie

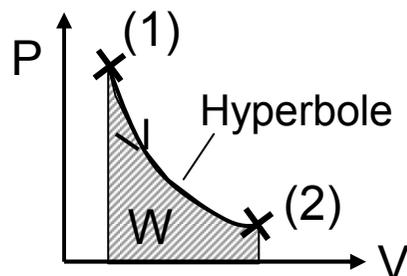
Un changement d'énergie interne ΔU est dû à un *transfert thermique* d'énergie (quantité d'énergie transférée: Q) et/ou à un *transfert mécanique* d'énergie (quantité d'énergie transférée: W)

$\Delta U = Q + W$ Pour des transformations macroscopiques

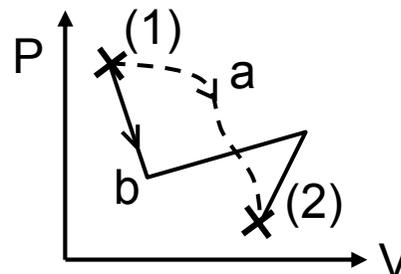
$dU = \delta Q + \delta W$ Sous forme différentielle

Une manière pratique de représenter les transformations d'un système est le diagramme $P(V)$ (aussi appelé diagramme de Clapeyron, ou de Watt). Pour une transformation réversible (de l'état 1 vers l'état 2) l'aire sous la courbe représente le travail de la transformation. Chaque point représente un état du système parce que la température est donnée par l'équation d'état.

Expansion isotherme et réversible



Quelques expansions quasi statiques



En général:

$$\delta W_a \neq \delta W_b$$

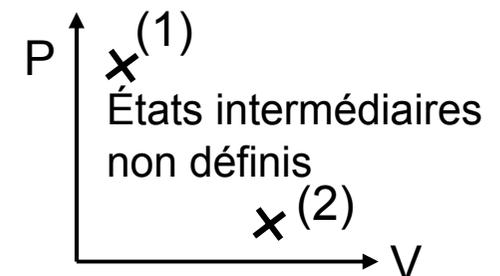
$$\delta Q_a \neq \delta Q_b$$

Mais toujours:

$$\delta Q_a + \delta W_a =$$

$$\delta Q_b + \delta W_b$$

Expansion contre pression constante



Chap. 5 - L'étude de quelques transformations

5.1 - Types de transformations

Transformation réversible:

Une transformation réversible est une transformation qui s'inverse lors d'un changement infinitésimal d'une variable. C'est clairement une transformation idéalisée que l'on ne peut pas réaliser. Une transformation réversible est caractérisée par le fait que **toutes les variables d'état sont définies à tout instant** et que **le système est à l'équilibre avec l'extérieur** (thermique, mécanique, etc.).

Transformation quasi-statique:

Il est également possible qu'une transformation soit **quasi statique**. Dans ce cas aussi **toutes les variables d'état sont définies à tout instant**, MAIS **le système n'est pas à l'équilibre avec l'extérieur**. (Par exemple: P est définie, mais $P \neq P_{\text{ext}}$).

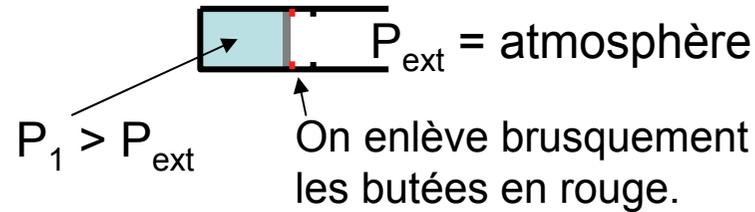
Transformation quelconque:

Dans le cas général, pour une transformation quelconque, on ne connaît que l'état d'origine et l'état final du système.

Voir diagrammes $P(V)$ de la page précédente

5.2 - Expansion contre pression constante

Attention, ceci n'est pas une transformation isobare où P (du système) est constante.



Le travail W effectué lors de cette transformation macroscopique est décrit par l'intégral:

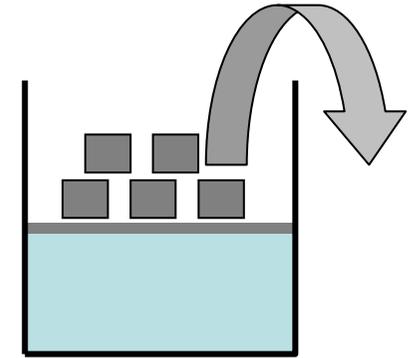
$$W = \int_{(1)}^{(2)} \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

Si P_{ext} est constante on peut la sortir de l'intégrale et on obtient: $W = -P_{ext} (V_2 - V_1)$

REMARQUE: Lors d'une expansion brusque de ce type, la pression interne du système n'est en général pas définie !

5.3 – L'expansion isotherme et réversible

On peut imaginer une expansion réversible comme un processus lent où l'on retire un par un les Z petites masses m que l'on a posées sur le piston pour obtenir l'équilibre mécanique. L'équilibre thermique est obtenu en attendant suffisamment longtemps entre deux pas. La pression appliquée P_{ext} est alors la somme de la pression atmosphérique et de la pression générée par les poids et elle est à chaque instant égale à la pression interne du système.



$$P_{\text{ext}} = \text{atmosphère} + (Z m g)/A$$

A chaque instant nous avons $P_{\text{ext}} = P$, alors: $W = \int_{(1)}^{(2)} \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$

L'intégrale peut être explicitée par exemple dans le cas d'un gaz parfait et une **expansion isotherme réversible.**

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= -nRT \int_{V_1}^{V_2} 1/V dV \\ &= -nRT (\ln(V_2) - \ln(V_1)) \end{aligned}$$

REMARQUE: Le système effectue plus de travail lors d'une expansion réversible que lors d'une expansion contre une pression constante.

5.4 - Le rôle des réservoirs

Bilan énergétique d'une expansion isotherme réversible:

La température du système ne change pas, donc dans le cas d'un gaz parfait, son énergie interne ne change pas (U indépendant de V).

Pourtant, le système effectue du travail! L'énergie nécessaire est fournie par un **réservoir** (ou une **source**) et est transférée par un transfert thermique.

➡ De ce fait, on peut dire qu'une expansion isotherme est un exemple d'une transformation qui transforme de l'énergie thermique en énergie mécanique.

Le réservoir est artificiellement maintenu à une température stable pendant qu'on effectue la transformation en faisant attention à maintenir l'équilibre thermique entre réservoir (extérieur) et système.

Un exemple pour une réalisation d'un réservoir est un grand volume d'eau.

Chap. 6 – La capacité calorifique

6.1 - Une définition parlante

Nous savons de la vie quotidienne, qu'un transfert thermique d'énergie (quantité Q) augmente avant tout la température d'un système d'une certaine valeur ΔT . Ce comportement est décrit par les *capacités calorifiques* $C = Q/\Delta T$. En général, il faut transférer des quantités différentes d'énergie pour provoquer le même changement de température d'une même quantité de matériaux différents, et les conditions dans lesquelles on apporte la chaleur influencent également l'augmentation de température obtenue.

Par exemple, pour **1 mole** de gaz parfait monoatomique: $U = 3/2 R T$

$$\delta Q = dU - \delta W \quad \text{Donc:} \quad \delta Q = 3/2 R dT + P_{\text{ext}} dV$$

→ Apport de chaleur à *volume constant* : $dV = 0$ et alors:

$$C_v = 3/2 R$$

→ Apport de chaleur à *pression constante*:

Si le volume n'est pas fixé (mais la pression) le gaz va se dilater pendant son échauffement et donc perdre de l'énergie interne en effectuant du travail contre la pression externe.

Dans le cas d'une transformation réversible on a $P = P_{\text{ext}}$ ce qui nous permet de continuer le calcul en utilisant la loi des gaz parfaits:

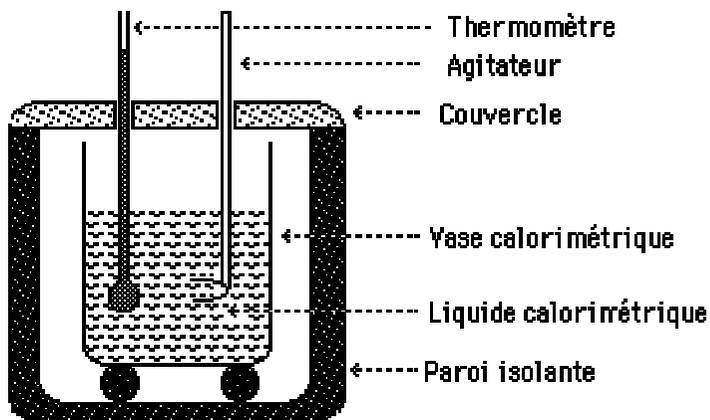
$$dV = R / P * dT \quad \longrightarrow \quad C_p = 5/2 R$$

6.2 - Calorimétrie

La mesure de la capacité calorifique d'un corps est réalisée dans un calorimètre. Un calorimètre a deux propriétés importantes:

1. On contrôle les transferts thermiques (les pertes)
2. On mesure le changement de température du système à étudier (d'habitude, on mesure la température du liquide)

Pour réaliser la condition 1, on peut isoler le récipient thermiquement ou mesurer de manière précise ses transferts thermiques avec l'extérieur.



Pour minimiser les transferts thermiques avec l'extérieur, on minimise le temps jusqu'à l'obtention de l'équilibre thermique en mélangeant l'eau.

Dans tout les cas la capacité thermique du vase calorimétrique doit être prise en compte pour l'analyse.

Il faut bien distinguer la capacité thermique du corps que l'on mesure et les capacités spécifiques par unité de masse ou par mole.

6.3 - Un peu de maths

Une **grandeur infinitésimale** quelconque sur laquelle on ne peut rien dire de particulier (en général) est notée **δf** .

On note **df** une grandeur infinitésimale où f peut être décrite par une fonction $f(x_1, x_2, \dots)$ et df peut être représentée comme différence de deux points de f :

$$df = f(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2, \dots) - f(x_1, x_2, \dots)$$

De ce fait, df est appelée **différentielle**. Une différentielle est appelée *totale* si l'on peut varier toutes ses variables indépendamment pour la décrire.

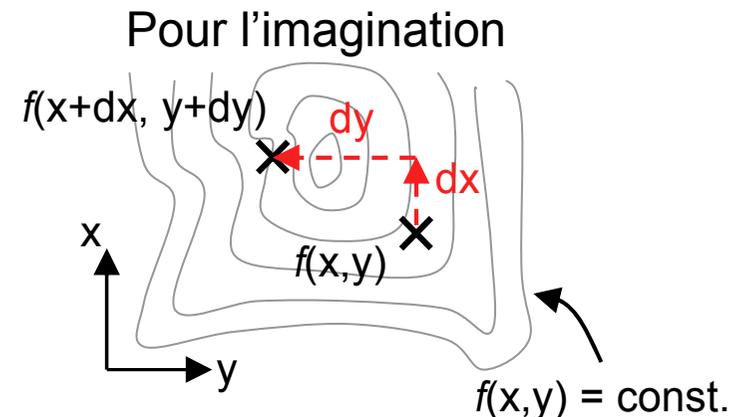
Représentation d'une différentielle avec les dérivées partielles:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

Avec $f = f(x, y)$

L'opérateur $\frac{\partial}{\partial x_1}$ note la **dérivée partielle** de la fonction f selon x_1 en gardant toutes les autres variables constantes (pente le long d'un axe).

ATTENTION avec les dérivées partielles il y a des règles de calcul particulières à observer



6.3.1 Règles de calcul pour les dérivées partielles

Ordre: $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial y} f \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial}{\partial x} f \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$

Changement de variables: Avec $f(x) = F(w(x))$: $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial x}$

Avec $f = f(x,y,z)$: $\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = - \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} / \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z}$ et $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$

6.3.2 Encore un problème de notation

Normalement, si l'on change de variable, on change le symbole de la grandeur parce que la forme de la fonction change.

Exemple du chapitre des gaz parfaits: $\varphi(\mathbf{v}) =: f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$

Attention: En thermodynamique on garde la même lettre !!!

La première chose à faire quand on regarde une relation thermodynamique est d'*identifier* les fonctions d'états et leur *variables d'état* en regardant les dérivées et les constantes à côté des parenthèses.

En général, on a par exemple $\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \neq \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z$

6.4 - Capacité calorifique (déf. formelle)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad \text{avec } H := U + PV, \text{ l'Enthalpie}$$

sont les définitions formelles des capacités calorifiques

La nouvelle fonction d'état ENTHALPIE est particulièrement utile pour décrire des transformations à pression constante, car $\Delta H = Q$, dans ce cas. L'enthalpie est fréquemment utilisée en chimie.

En général les coefficients calorimétriques varient avec la température et l'on peut en définir six différents selon les variables d'états qui décrivent le problème

Pour les corps solides, la différence entre C_P et C_V n'est pas très importante. Par contre pour les gaz elle n'est pas négligeable, en particulier pour les gaz parfaits:

$$C_P - C_V = R \quad (\text{avec les capacités molaires})$$

Cette équation est la « relation de Mayer » pour une mole de gaz parfait.

Chap. 7 – La transformation adiabatique

Il est courant d'utiliser la grandeur γ pour exprimer le rapport C_P/C_V .

On obtient donc:

$$C_P - C_V = (\gamma - 1) C_V$$

Pour une transformation adiabatique on a $\delta Q = 0$ (par définition)

$$\text{Donc: } dU \stackrel{\delta Q=0}{=} \delta W \stackrel{\text{rév.}}{=} -P dV \quad \text{si la transformation est } \underline{\text{réversible}}.$$

Indépendamment on peut considérer U comme fonction de T et V , et on obtient:

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

Le premier coefficient étant la capacité thermique C_V , le deuxième est nul en l'absence d'interaction entre les molécules de gaz (gaz parfait).

$$\text{On peut donc écrire: } -P dV = C_V dT \quad \text{ou} \quad C_V dT + P dV = 0 \quad (1)$$

En remplaçant P en utilisant la loi des gaz parfaits et la relation de Mayer:

$$P = R T / V = (C_P - C_V) T / V = (\gamma - 1) C_V T / V$$

Après remplacement dans (1) il suffit de diviser par C_V et T pour obtenir

Transformation adiabatique (suite)

$$1/T dT + (\gamma - 1)/V dV = 0$$

Et en intégrant: $T V^{\gamma-1} = \text{const}_1$, si C_p et C_v sont indépendantes de T

En remplaçant T par la loi des gaz parfaits ($T = P V / R$), on obtient la *loi de Laplace* dans sa forme la plus utilisée:

$$P V^{\gamma} = \text{const}_2 \quad (\text{const}_2 = R \text{const}_1)$$

Cette relation décrit une transformation adiabatique et réversible pour un gaz parfait. Elle est une bonne approximation pour les gaz réels et les transformations quasi-statiques, si l'on peut négliger la dépendance de C_p et C_v avec la température.

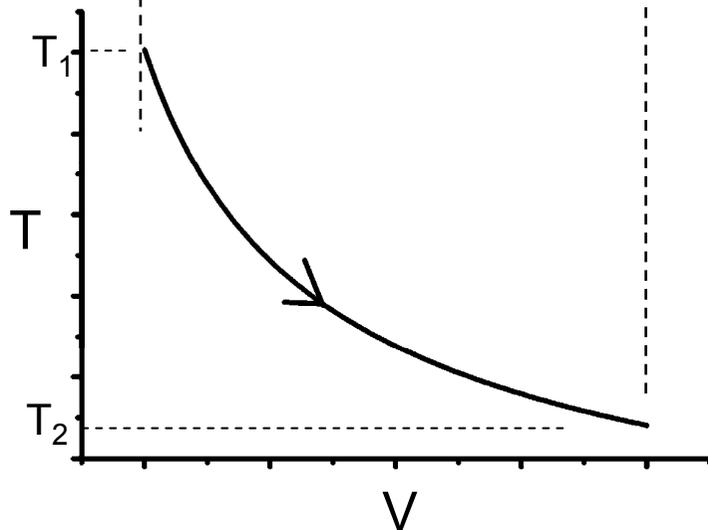
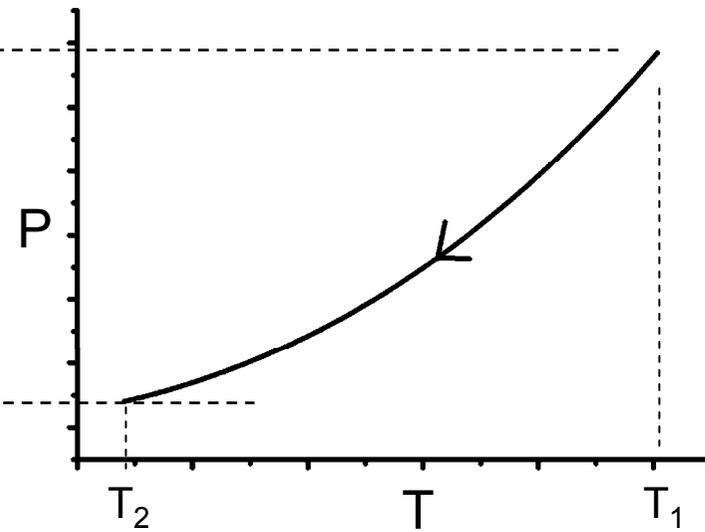
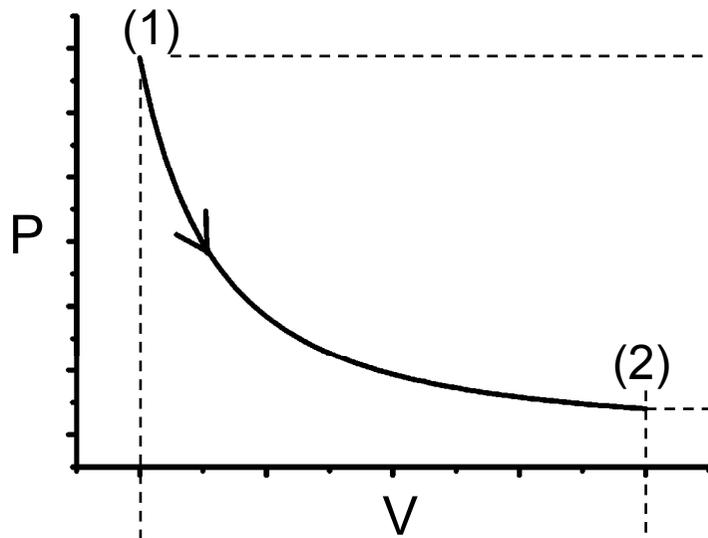
| Type de gaz: | Gaz parfait monoatomique | Gaz parfait biatomique | Néon | Air | Ethène |
|--------------|--------------------------|------------------------|------|------|--------|
| γ | 1.67 | 1.40 | 1.64 | 1.40 | 1.24 |

Les trois variables d'état changent toutes simultanément lors d'une transformation adiabatique (voir graphs sur la prochaine page).

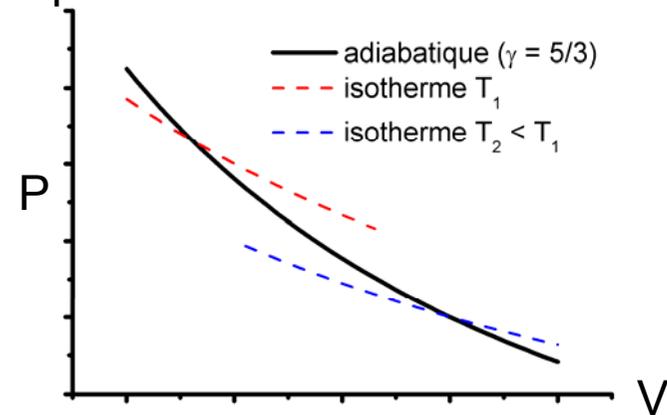
Aucun réservoir n'est nécessaire pour la réalisation d'une transformation adiabatique.

Transformation adiabatique (fin)

(Toutes les échelles sont linéaires)



Comparaison avec des isothermes



7.1 - Travail d'une transformation adiabatique

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

et pour les transformations réversibles: $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$

Dans le cas d'une transformation adiabatique le produit PV^γ est constant.

Donc: $W = - \int P \frac{V^\gamma}{V^\gamma} dV = -PV^\gamma \int \frac{1}{V^\gamma} dV$, où $\int V^{-\gamma} dV = \frac{1}{-\gamma+1} V^{-\gamma+1}$

$$\text{Alors: } W = - \frac{P V^\gamma V_2^{1-\gamma} - P V^\gamma V_1^{1-\gamma}}{1 - \gamma} = \frac{P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Et en utilisant la loi des gaz parfait $P_i V_i = n R T_i$ on obtient:

$$W = \frac{n R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

On peut parler de manière approximative d'une transformation adiabatique si la transformation est suffisamment rapide pour éviter des transferts de chaleur et suffisamment lente pour pouvoir parler d'équilibre dans le gaz (Moteurs).

Chap. 8 – Le 2^{ème} Principe: Entropie

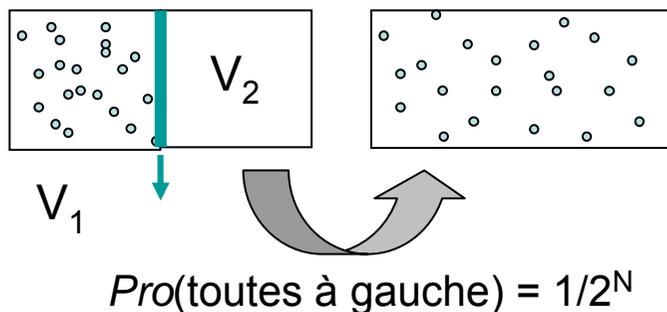
8.1 - Transformations « irréversibles »

Dans les calculs précédents, nous avons mis beaucoup d'*a priori* que la vie quotidienne nous a enseignés. Deux exemples:

- Un corps froid se réchauffe en contact thermique avec un corps chaud.
- Après détente d'un volume de gaz les molécules sont distribuées de manière homogène dans le volume plus grand.

Ces transformations de notre système sont irréversibles et l'on n'observe jamais l'inverse! - Pourquoi?

Exemple: Détente d'un gaz



Quelle est la probabilité que, par pur hasard, toutes les particules se rassemblent dans V_1 ?

- Les particules sont toutes identiques.
- Si $V_{\text{part}} \ll V_1$ on peut les considérer comme statistiquement indépendantes
- Si $V_1 = V_2$ la probabilité de trouver une particule dans la moitié gauche par exemple est de 0.5

| | | | | |
|----------------------|-----------------|----------------------|------------------------|-------------|
| N | 4 | 100 | 10^4 | 10^{23} |
| $Pro(\text{t.à.g.})$ | $1/16 = 0.0625$ | $7.9 \cdot 10^{-31}$ | $5.0 \cdot 10^{-3011}$ | ≈ 0 |

L'état le plus probable dans notre exemple est l'état symétrique parce que l'on peut le réaliser de beaucoup de manières.

Un macro-état caractérisé par la présence de k particules dans une partie du volume et les $N-k$ restantes dans le restant du récipient peut être réalisé de $\Omega = N! / (k! (N-k)!)$ manières.

Pour des systèmes macroscopiques les états dissymétriques sont **très improbables**.
Donc cette évolution macroscopique *pratiquement* irréversible est causée par le grand nombre de particules impliquées.

Il faut donc ajouter un **principe d'évolution** dans la description macroscopique des systèmes thermodynamiques pour modéliser ces observations, dont l'origine est la nature microscopique de la matière.

8.2 – Le postulat de l'Entropie

Second principe : (une des différentes formulations possibles)

Il existe une fonction d'état extensive S nommée ENTROPIE, qui obéit à un principe d'extremum pour un système **isolé**: l'entropie est maximale à l'équilibre.

Remarques Historiquement le postulat de l'entropie servait à arrêter le flux de brevets de machines thermomécaniques qui ne fonctionnaient pas, car elles impliquaient des *mouvements perpétuels* de deuxième degré.

Le concept de l'entropie est utilisé également dans les domaines du traitement d'images et de l'encodage d'informations.

Définition microscopique et qualitative de l'entropie: $S = k_B \ln \Omega$

8.3 - Variations d'entropie

Propriété fondamentale de l'entropie: (inégalité de Clausius)

Pour une transformation **quasi-statique** infinitésimale en contact avec un réservoir de température T_e on constate:

$$dS \geq \delta Q / T_e$$

(unité de S: J/K)

Où $-\delta Q$ est la quantité de chaleur donnée par le réservoir.
(Système reçoit $\delta Q > 0$)

L'égalité est valable uniquement dans le cas d'une transformation **réversible** où l'on a de toute façon aussi $T = T_e$.

L'inégalité de Clausius ne fixe pas encore la valeur absolue de l'entropie. Pour ce faire, on peut considérer par exemple un cristal quelconque à 0 K. Dans ce cas la matière est parfaitement ordonnée et aucun mouvement thermique n'a lieu. Par convention on attribue la valeur $S = 0$.

(C'est le troisième principe de la thermodynamique)

Le troisième principe de la thermodynamique permet d'évaluer l'entropie absolue d'un cristal (1 mole) en connaissant sa capacité thermique (spécifique) par la relation:

$$S(T) = \int_0^T \frac{MC_p}{T} dT \quad (C_p \text{ est une fonction de la température, et } C_p \rightarrow 0 \text{ pour } T \rightarrow 0)$$

8.4 – l'Equation Fondamentale

Pour une transformation réversible : $dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}}$

Avec : $\delta W_{\text{rev}} = -P dV$ et $\delta Q_{\text{rev}} = T dS$ Donc $dU = T dS - P dV$

Cette relation, dite **équation fondamentale**, ne contient que des variables d'état et des fonctions d'état. Malgré le fait qu'elle ait été dérivée sous condition de réversibilité, on peut l'appliquer à toute transformation réversible ou irréversible, quasi-statique ou non (système fermé).

A partir de l'équation fondamentale, on peut dériver rapidement de nombreuses relations thermodynamiques, qui ne sont pas accessibles intuitivement.

Exemple: Température thermodynamique

$$dU = T dS - P dV \quad \text{et bien sur:} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Et alors: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ (une définition de la température thermodynamique)

On peut opérer de même avec: $dS = 1/T dU + P/T dV$

Et exploiter le fait que pour une différentielle totale $df = g dx + h dy$ on a:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \quad \text{parce que} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

8.5 - Transformations spontanées

Directement à partir de la définition, on obtient que pour un système **isolé** ($\delta Q = 0$) :
 $dS \geq 0$, et aussi $\Delta S \geq 0$ pour toute transformation **spontanée** (à U et V constantes)

Cette formulation répond à la question de savoir si un processus est spontané ou non.

Exemple: transfert de chaleur entre deux réservoirs

On considère un transfert de chaleur δQ de la source chaude vers la source froide. Donc pour la source chaude $|\delta Q|$ est comptée négativement et pour la source froide positivement. Les changements des entropies sont respectivement $-|\delta Q|/T_{\text{chaud}}$ et $|\delta Q|/T_{\text{froid}}$. Finalement pour le système isolé (le système entier) nous obtenons: $dS = |\delta Q| (1/T_{\text{froid}} - 1/T_{\text{chaud}})$ ce qui est > 0 car $T_{\text{chaud}} > T_{\text{froid}}$. \longrightarrow **Donc la transformation est spontanée.**

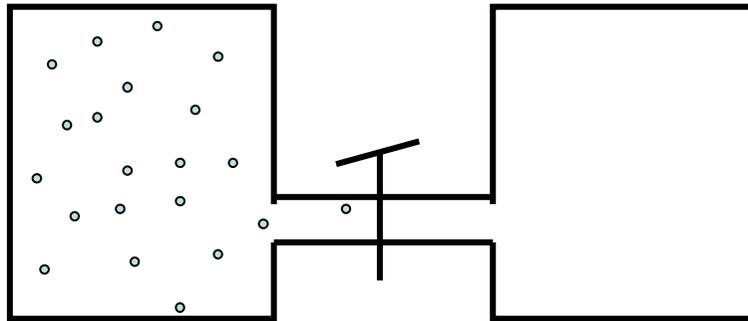
Il y a d'autres critères, plus pratiques, pour déterminer si une transformation est spontanée ou non. Ils passent par la définition de nouvelles fonctions d'état:

| | Enthalpie libre G (énergie de Gibbs) | Énergie libre F (ou A) |
|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Définition: | $G := H - TS$ | $F := U - TS$ |
| Critère de spontanéité: | $dG \leq 0$ (si T,P const) | $dF \leq 0$ (si T,V const) |

On peut imaginer que G et F prennent en compte la possibilité qu'un changement d'entropie soit compensé par un changement d'énergie interne ou d'enthalpie. G est utilisée en chimie pour évaluer la faisabilité d'une réaction à T et P fixes.

8.6 – Transformation imaginée

Etudions la détente de Joule...



Les parois sont adiabatiques, on ouvre brusquement le robinet

Cette transformation n'est pas réversible (donc $\Delta S > 0$), et même pas quasi-statique, ce qui interdit l'utilisation de la formule $dS > \delta Q/T_e$

Par contre pour un gaz parfait nous savons que $\Delta U = 0$ et donc $\Delta T = 0$. C'est une transformation isotherme.

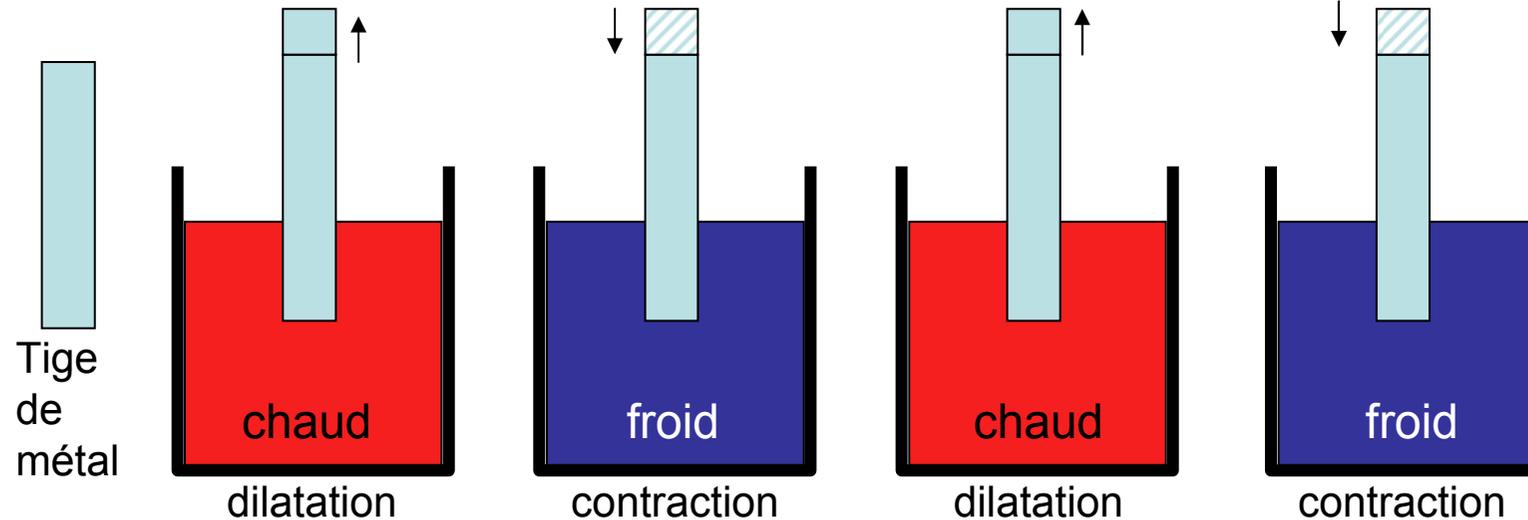
Même si la transformation n'est pas quasi-statique, il est possible de la calculer *en utilisant une transformation **imaginée** qui est réversible et qui amène le système de l'état initial à l'état final.* (Les deux étant réels et étant seuls déterminant pour le changement de toutes les fonctions d'état).

On peut dire: **On ne sait rien sur les états intermédiaires, donc ça aurait pu se passer ainsi...**

Cette procédure peut être appliquée pour le calcul de toute fonction d'état, car les différences ne dépendent que de l'état initial et de l'état final, peu importe la réalisation de la transformation. On en choisira une qui soit facile à calculer.

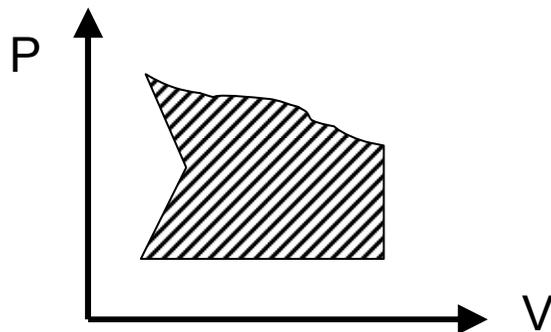
9 – Machines thermiques

9.1 - Le principe



En utilisant deux sources de chaleur, et en répétant les dilatations et les contractions d'une tige de métal, on peut vaguement imaginer une sorte de moteur.

La tige de métal traverse de manière périodique les mêmes états thermodynamiques. On parle d'un cycle thermodynamique.

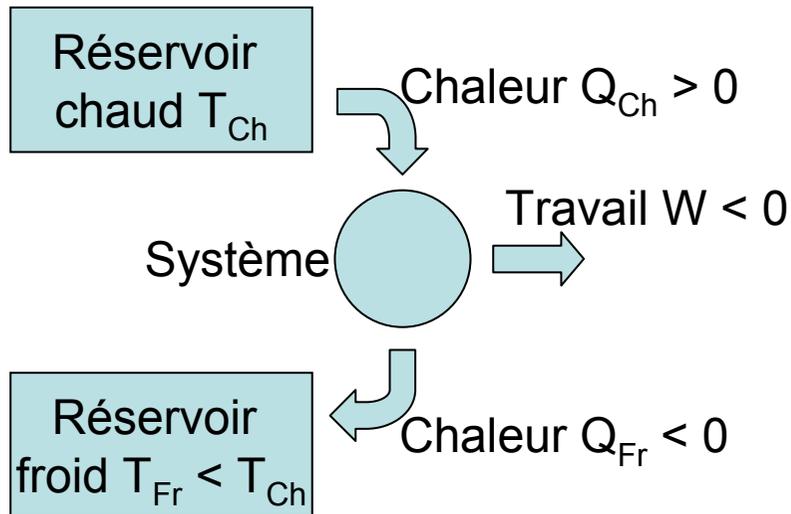


Propriété importante d'une transformation cyclique: $\Delta(\text{fonction d'état}) = 0$

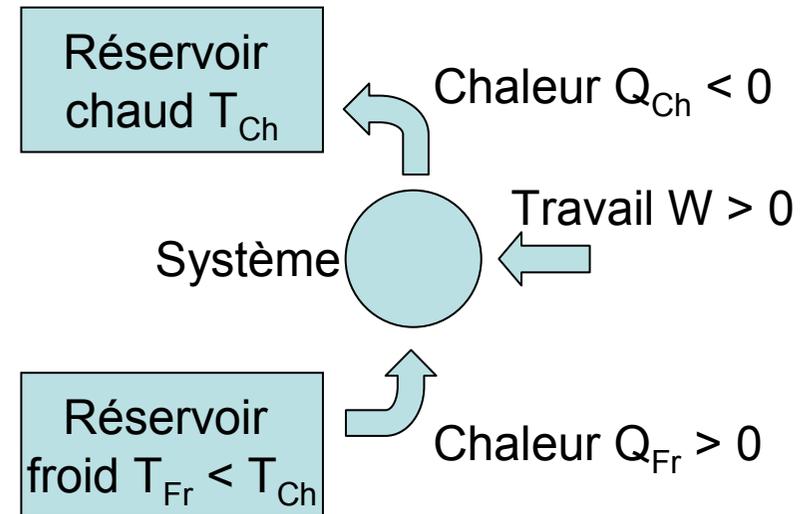
Dans le diagramme P(V), la surface représente le travail mécanique du cycle.

9.2 – L'efficacité, le rendement

Moteur thermique



Machine frigorifique



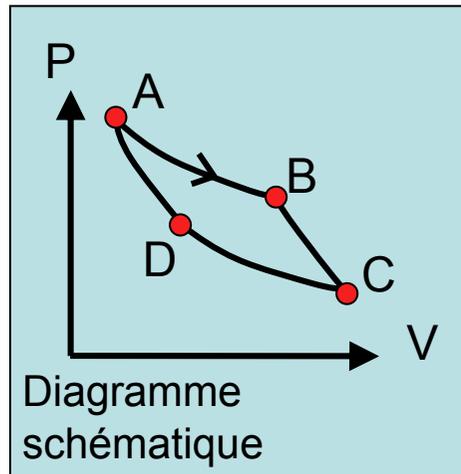
L'efficacité η du cycle est le rapport en valeur absolue de l'énergie utile sur l'énergie utilisée pour alimenter le cycle.

Pour un moteur $\eta = |W| / |Q_{Ch}|$

Pour un « frigo » $\eta = |Q_{Fr}| / |W|$

9.3 – Le cycle de Carnot

Par définition, un cycle de Carnot est un cycle ditherme décrit de manière réversible. (Il fonctionne entre deux réservoirs thermiques et toutes les transformations sont réversibles). Le plus souvent on le réalise par deux étapes adiabatiques et deux étapes isothermes.



Calcul de l'efficacité: Les échanges avec les sources

Considérons comme fluide un gaz parfait

Expansion isotherme (A → B): $W_{AB} = -n R T_{Ch} \ln(V_B/V_A)$

Comme l'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de la température, le premier principe nous dit que cette énergie qui est « perdue » pour le système sous forme de travail est compensée par un apport de chaleur venant du réservoir chaud.

$$dU = 0 = \delta Q + \delta W \quad \longrightarrow \quad Q_{Ch} = -W_{AB}$$

Compression isotherme: De manière analogue on obtient: $Q_{Fr} = -n R T_{Fr} \ln(V_C/V_D)$

Le travail utile du cycle est donné par $Q_{Ch} + W + Q_{Fr} = 0$, ou $W = -(Q_{Ch} + Q_{Fr})$

$$W = -(n R T_{Ch} \ln(V_B/V_A) - n R T_{Fr} \ln(V_C/V_D))$$

Afin de simplifier cette expression, il faut utiliser la propriété que V_B et V_C sont deux états d'une transformation adiabatique. (V_A et V_D aussi.)

Pour les transformations adiabatique nous avons: $T V^{\gamma-1} = \text{const.}$

Le cycle de Carnot (suite)

$$\text{Alors } T_{\text{Ch}} V_B^{\gamma-1} = T_{\text{Fr}} V_C^{\gamma-1} = \text{const.1} \quad (1)$$

$$\text{et } T_{\text{Ch}} V_A^{\gamma-1} = T_{\text{Fr}} V_D^{\gamma-1} = \text{const.2} \quad (2)$$

$$\text{En divisant (1)/(2) } \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \text{const.3}$$

Et finalement $V_B / V_A = V_C / V_D$ Du fait qu'il s'agit de deux transformations adiabatiques entre les mêmes températures.

Ce qui nous donne pour le travail $W = - n R (T_{\text{Ch}} \ln(V_B/V_A) - T_{\text{Fr}} \ln(V_B/V_A))$

Nous avons parcouru le cycle dans le sens des aiguilles d'une montre et obtenons un travail négatif. On dit aussi que nous avons parcouru le cycle dans le **sens moteur.**

En parcourant le cycle dans l'autre sens on inverse tous les signes, et on passe donc du moteur thermique à une machine frigorifique.

Le résultat final pour le calcul de l'efficacité d'une machine réversible est:

$$\eta = |W| / |Q_{\text{Ch}}| = \frac{n R \ln(V_B / V_A) (T_{\text{Ch}} - T_{\text{Fr}})}{n R T_{\text{Ch}} \ln(V_B / V_A)} = 1 - \frac{T_{\text{Fr}}}{T_{\text{Ch}}}$$

Une machine réelle ne peut pas dépasser (ou même atteindre) l'efficacité du cycle de Carnot.

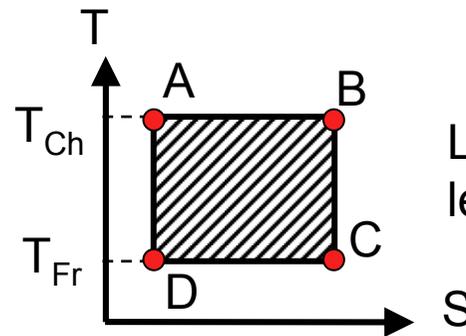
9.3.1 - Changements d'entropie du cycle de Carnot

Pour les transformations adiabatique nous avons $\delta Q = 0$, et donc $dS = 0$.

Pour les transformations isothermes nous avons $dT = 0$.

Alors:

Le cycle de Carnot est représenté par un rectangle dans le diagramme T(S)



La surface représente le travail W par cycle

(Analogie par rapport au terme $T dS$ dans l'équation fondamentale)

Dans ce diagramme, l'efficacité se calcule très simplement

$$\eta = W / Q_{Ch} = \frac{(T_{Ch} - T_{Fr})(S_2 - S_1)}{T_{Ch} (S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_{Fr}}{T_{Ch}}$$

C'est tellement plus facile avec l'entropie...

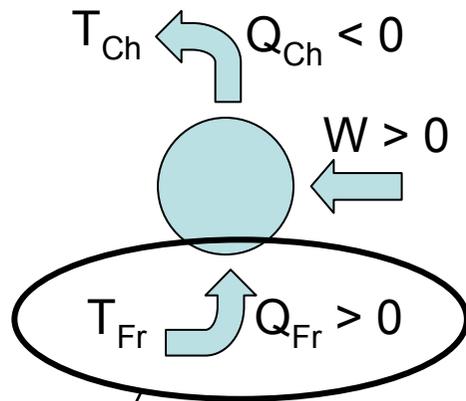
9.4 - Calculs d'efficacités idéales dans le cas général

Dans le cas général d'une machine ditherme réversible quelconque, on peut calculer l'efficacité de manière efficace en utilisant:

La conservation de l'énergie: $W + Q_{Ch} + Q_{Fr} = 0$

Le bilan entropique: $Q_{Ch}/T_{Ch} + Q_{Fr}/T_{Fr} = 0$

Frigo / Pompe à chaleur



Réalisé techniquement par un changement de phase

Frigo: $\eta = Q_{Fr} / W$ (Il faut éliminer Q_{Ch})

$$\eta = T_{Fr} / (T_{Ch} - T_{Fr})$$

$T_{Fr} = -18^{\circ}\text{C}$, $T_{Ch} = 20^{\circ}\text{C}$ $\eta = 6.7$

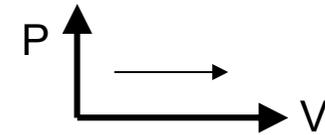
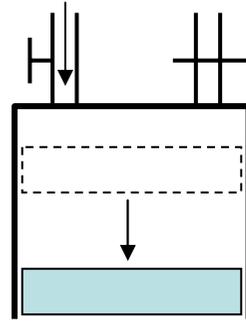
Pompe à chaleur: $\eta = |Q_{Ch}| / W$

$$\eta = T_{Ch} / (T_{Ch} - T_{Fr})$$

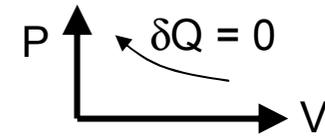
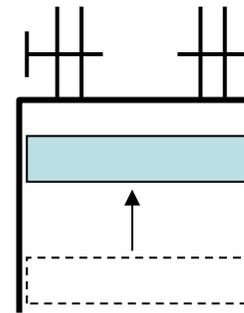
$T_{Fr} = 4^{\circ}\text{C}$, $T_{Ch} = 20^{\circ}\text{C}$ $\eta = 18.3$

9.5 - Moteur à explosion idéalisé

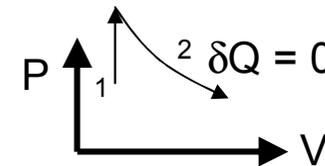
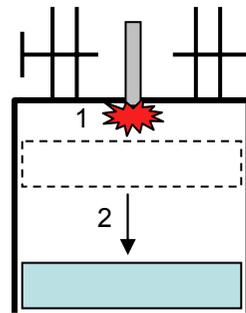
1^{er} temps: Le vilebrequin (ou arbre moteur) entraîne le piston. Le mélange essence - gaz entre dans le cylindre.



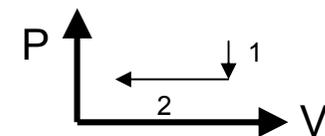
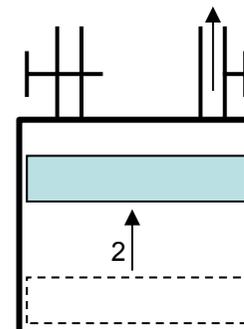
2^{ème} temps: Le vilebrequin entraîne le piston. Le mélange essence - gaz est comprimé de manière adiabatique.



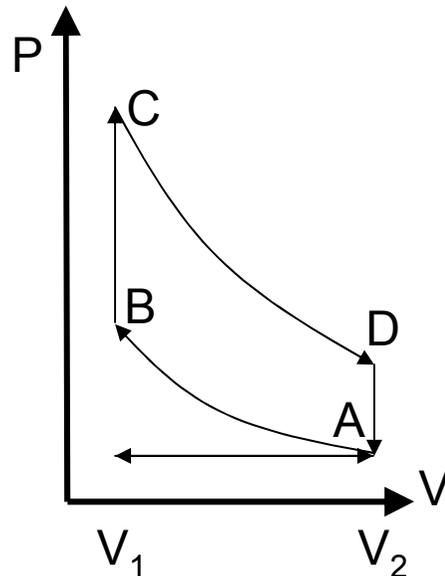
3^{ème} temps: Déclenchement de l'explosion. Augmentation de pression par les gaz produits (piston fixe), puis détente adiabatique (phase motrice).



4^{ème} temps: Refroidissement isochore des produits de l'explosion, puis expulsion des gaz par entraînement.



9.6 - Rendement du moteur à explosion



Pour le calcul du rendement, il faut identifier les phases d'apport et de perte de chaleur. Il s'agit ici des phases isochores

$$W + Q_{Ch} + Q_{Fr} = 0 \quad \eta = W / Q_{Ch}$$

$$\eta = 1 + Q_{Fr} / Q_{Ch}$$

En supposant que

c_V avant l'explosion = c_V après l'explosion

$$\Rightarrow Q_{Fr} / Q_{Ch} = \Delta T_{Fr} / \Delta T_{Ch}$$

Les points C et D ainsi que les points A et B sont sur des adiabatiques. Donc:

$$T_C V_1^{\gamma-1} = T_D V_2^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_A V_2^{\gamma-1} = T_B V_1^{\gamma-1}$$

On simplifie l'expression $Q_{Fr} / Q_{Ch} = (T_A - T_D) / (T_C - T_B)$ en utilisant les relations adiabatiques. Et on obtient :

$$\eta = 1 + Q_{Fr} / Q_{Ch} = 1 + \Delta T_{Fr} / \Delta T_{Ch} = 1 - (V_2 / V_1)^{1-\gamma} = 1 - \alpha^{1-\gamma}$$

Avec le rapport des deux volumes $\alpha = V_2 / V_1$, qui est fixé par la construction.

Le calcul a été effectué **sans** que la condition de réversibilité ait été présupposée pour tout le cycle. L'efficacité résultante est inférieure à celle donnée par Carnot avec T_C et T_A comme températures chaudes et froides.

Théorie et réalité

Pour un α de 9 et $\gamma = 1.4$ on trouve un rendement théorique du moteur à explosion *idéalisé* de 58.5%. En réalité, on ne mesure guère plus de 35% ce qui n'inclut pas encore les pertes par la boîte à vitesses, les pneus sur la route etc., mais ce qui tient compte des vraies transformations avec changement de volume continu et de la partie irréversible des transformations.

En fait, on peut seulement espérer obtenir une efficacité proche de 100% pour un système moteur si on utilise *et le travail et la chaleur évacuée*. De telles centrales de cogénération existent ($\eta_{\text{mesuré}} = 91\%$) mais ne sont pas encore bien acceptées par EDF qui devrait acheter ou stocker le courant produit.

Quant à la pompe à chaleur qui représente le chauffage idéal, le problème de sa mise en pratique est de trouver une source froide, qui apporte assez rapidement de la chaleur sans provoquer la formation de glace sur l'échangeur de chaleur. Une grille d'échange de chaleur à l'air serait tout de suite couverte de glace qui empêcherait l'échange de chaleur de manière efficace, car elle réduirait le mode de transfert de chaleur du transfert « conducto-convectif » à de la conduction thermique pure à travers toute l'épaisseur de la couche de glace (voir Chapitre 12). Une grille d'échange de chaleur dans une rivière par contre est réalisable.

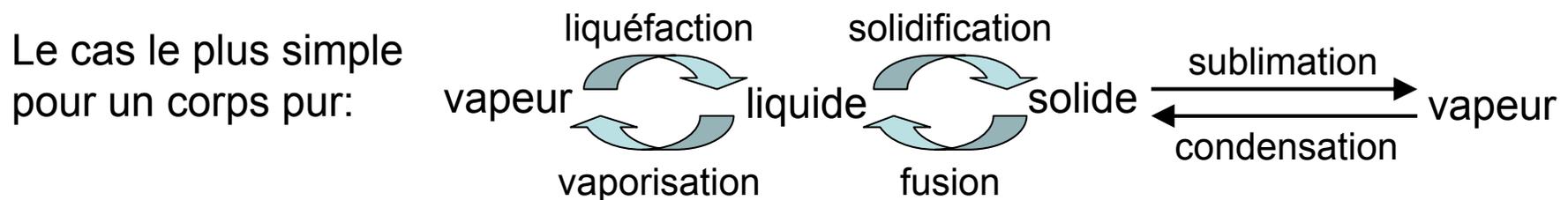
10 - Changement de phases

10.1 - Définitions

Corps pur: Un corps pur est composé soit d'une seule espèce d'atomes ou de molécules, soit d'un seul composé où les atomes sont liés entre eux dans des proportions définies.

Phase: Une phase est une région homogène de la matière à T et P identiques. En général, on distingue les phases: vapeur, liquide, solide. Pour des systèmes complexes, il peut exister plusieurs phases solides ou liquides.

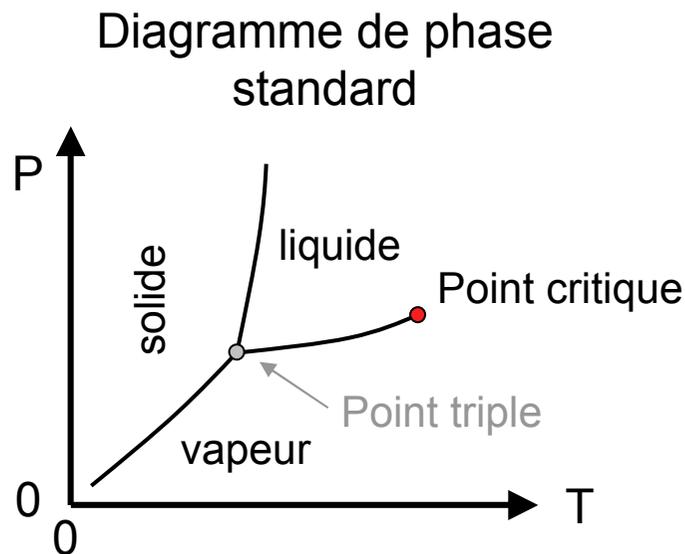
Transition de phase: Une transition de phase est une transformation thermodynamique d'un corps pur. La transition est causée par la variation d'un paramètre (température, pression, etc.). Cette transition a lieu lorsque le paramètre atteint une valeur seuil.



Tous les composés n'existent pas sous les 3 phases: par exemple, certains se décomposent à des températures trop basses, les polymères par exemple. (Les liaisons dans la molécule sont plus faibles que les forces entre les molécules).

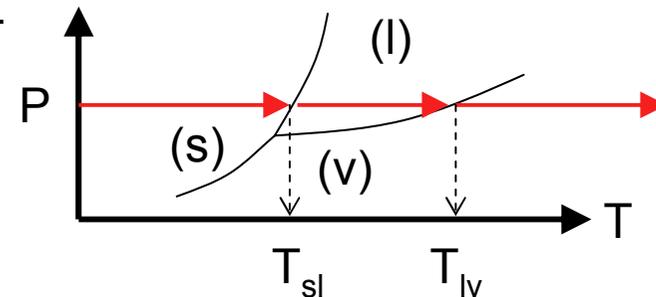
10.2 – Diagramme de phase standard

Un diagramme de phase est un graphique, généralement à deux dimensions, représentant les domaines de phase d'un système en fonction de variables choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés. Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur et ont pour variables la température et la pression.



1° A défaut de simulations moléculaires, un diagramme de phase est mesuré.

2° A pression constante le solide fond en général et le liquide s'évapore en augmentant la température.



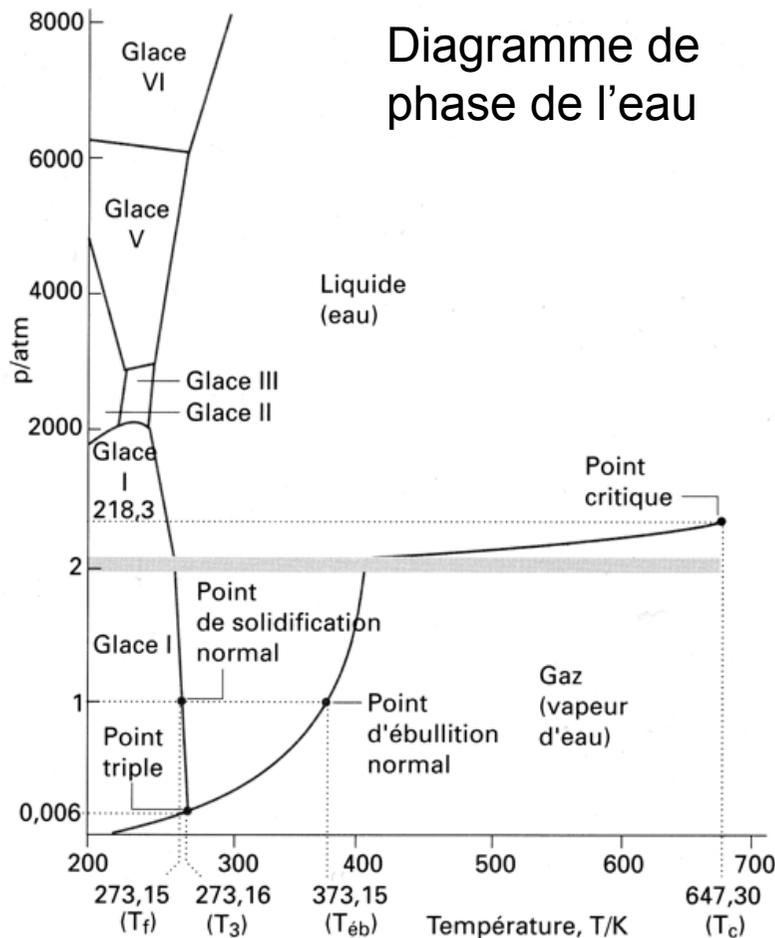
3° En général *les pentes des courbes sont positives.*

4° A des températures supérieures à la température critique T_C , on ne peut plus distinguer gaz et liquide. On parle de « fluide supercritique ».

5° Il existe un état où les trois phases peuvent coexister: le point triple.

6° Les lignes de séparation des domaines des différentes phases représentent les conditions de pression et température sous lesquelles deux phases en équilibre coexistent.

10.3 - Diagrammes de phase réels



Souvent il existe plusieurs phases solides, comme dans le cas de l'eau.

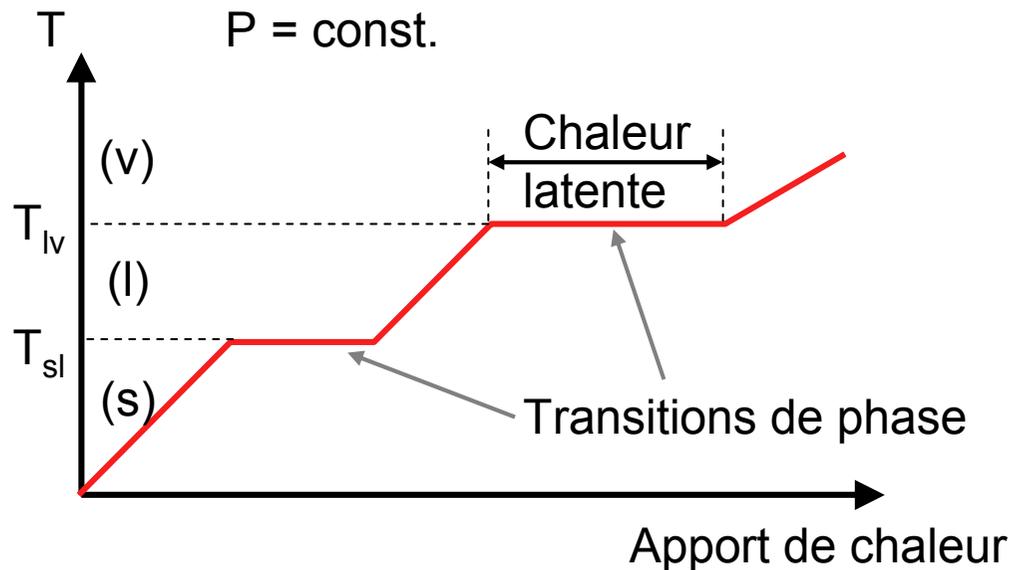
L'eau est une matière singulière. Par exemple, c'est l'un des rares composés purs dont le diagramme de phase montre une pente négative entre les phases solides et liquides. Donc, la glace fond sous pression.

(Les patins à glace glissent sur une fine couche d'eau)

La connaissance des phases à très basse température et très basse pression demande une connaissance détaillée de la mécanique quantique et des moyens expérimentaux importants.

10.4 - Transitions de phase à pression constante

De la vie quotidienne, nous savons qu'il faut apporter de la chaleur pour vaporiser de l'eau (ce qui est le cas standard), et que pendant l'évaporation de l'eau sa température reste constante malgré la chaleur apportée (ce qui est le cas pour tout changement de phase).



Les pentes dans ce diagramme reflètent les capacités thermiques à pression constantes de chaque phase:

pende = $m c_p$, avec la capacité spécifique à pression constante

La longueur de chaque palier représente la chaleur latente de la transition de phase en cours.

Sur les paliers, 2 phases coexistent à l'équilibre (mélange).

10.5 - Chaleurs latentes

Du fait qu'on apporte de la chaleur au système en chauffant, on obtient le signe des chaleurs latentes des différentes transitions de phase:

Fusion, vaporisation et sublimation : $Q_L > 0$

Solidification, liquéfaction et condensation : $Q_L < 0$

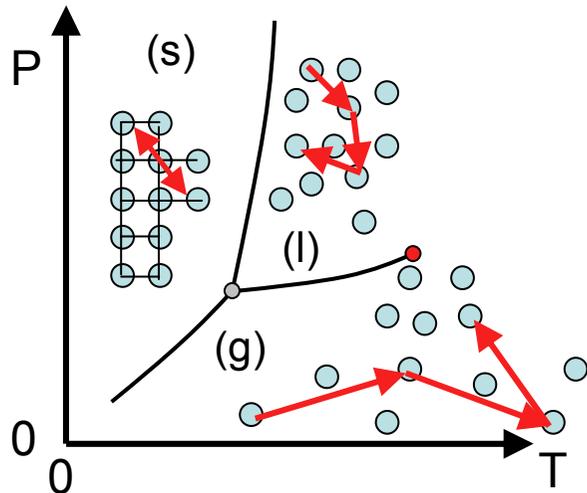
Pour la fusion et la solidification, il s'agit de la même transformation parcourue en sens inverse. On a donc: $Q_{L, sl} = -Q_{L, ls}$

Avec la nomenclature: $Q_{L, \text{fusion}} = Q_{L, \text{transition solide} \rightarrow \text{liquide}} = Q_{L, sl}$

Une transition de phase correspond à un seul point dans le diagramme P(T), elle est une transformation à pression et température constantes. De ce fait on préfère utiliser la propriété de la fonction d'état enthalpie H, qui sous ces conditions donne $dH = \delta Q$.

On parle donc souvent de l'**enthalpie** de changement de phase, et dans les tableau des livres on trouve les chaleurs latentes sous forme de $\Delta H_{\text{molaire}}$ (ou $\Delta H_{\text{massique}}$)

10.6 - Modèle microscopique



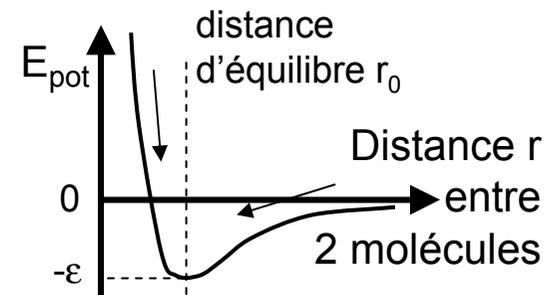
Le fait que la chaleur latente existe est aisément compréhensible en tenant compte du changement de l'entropie pendant cette transformation. L'entropie étant une mesure du désordre du système, elle croit des états solide \Rightarrow liquide \Rightarrow vapeur.

La chaleur nécessaire pour cette augmentation d'entropie par mole est la chaleur latente $Q_L = T_{\text{transition}} \Delta S$

On peut aussi dire que l'on doit apporter de l'énergie pour surmonter les forces attractives entre les molécules en les éloignant.

Un potentiel typique de forces intermoléculaires est le

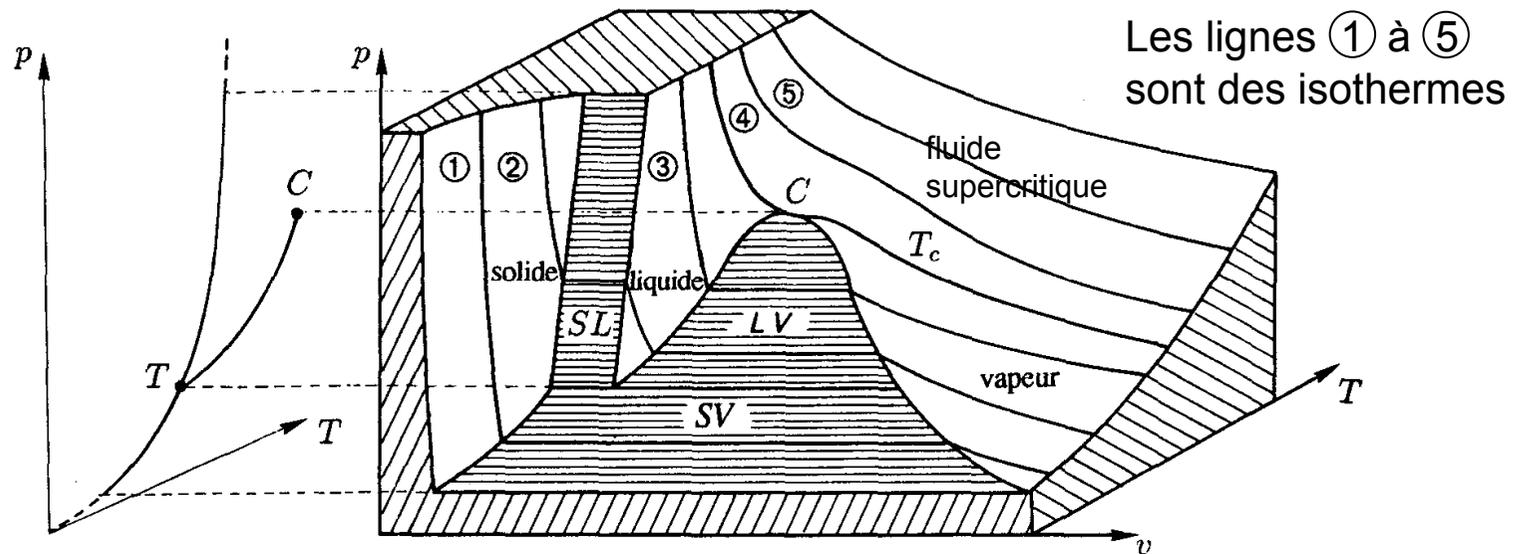
potentiel Lennard-Jones:
$$E_{\text{pot}}(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}$$



force répulsive force attractive

10.7 - Transitions de phase en diagramme P(V)

Dans le cas *standard*, le volume molaire d'un corps augmente à température constante en passant de la phase solide à la phase liquide à la phase vapeur.



En général, le passage entre liquide et vapeur est associé à un changement de volume important. Dans les isothermes du diagramme P(V), on trouve alors des paliers pour les conditions où les deux phases de la transition coexistent.

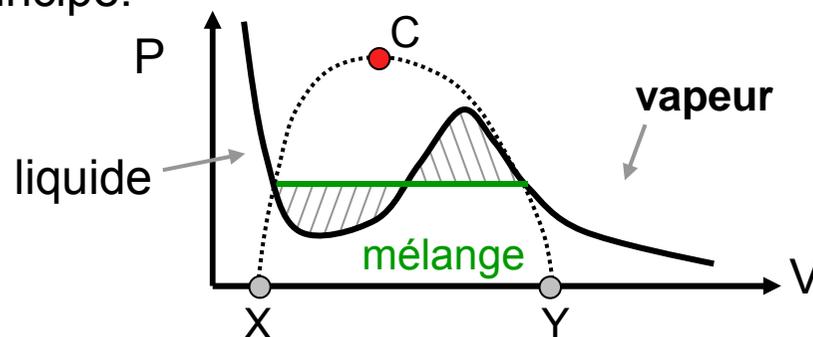
10.8 - Équation d'état d'un gaz réel

Une équation d'état d'un gaz réel doit prendre en compte les changements de phase. Un modèle simple qui ajoute de manière qualitative une force attractive entre les molécules et leur volume à l'équation des gaz parfaits est l'équation du gaz Van-der-Vaals.

Son équation d'état s'écrit:
$$\left(P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT$$

avec les paramètres a et b du gaz réel. Le terme $a(n/V)^2$ représente la conséquence des forces intermoléculaires. Le terme nb représente le volume des molécules

Les isothermes ont une zone interdite que l'on remplace par un **palier**, qui égalise les surfaces des deux côtés du palier. Cette méthode est imposée par le 2^{ème} principe.



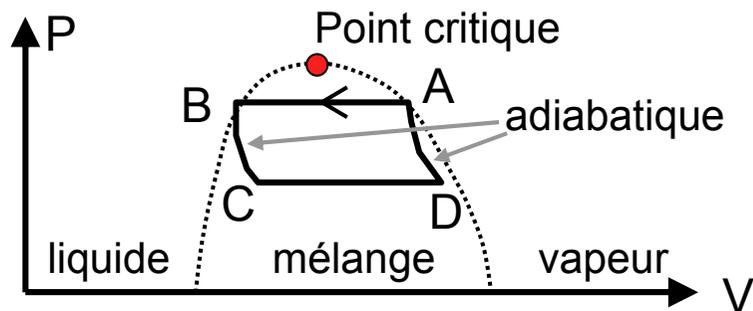
La courbe entre les points C et Y, qui est formée par les points droits des paliers isothermes, est appelée *courbe de rosée*. Celle entre X et C *courbe d'ébullition*.

Remarque: La transition solide-liquide n'est pas décrite par l'équation d'état Van-der-Waals.

10.9 - Application au frigo

Pour réaliser un frigo, on doit enlever de la chaleur à l'intérieur du frigo et l'évacuer à l'extérieur du frigo.

Dans un *frigo à fluide condensable* cette tâche est réalisée à l'aide d'une certaine quantité de fluide réfrigérant (hydrofluorocarbone). Dans l'échangeur de chaleur dans le frigo (C \Rightarrow D) on provoque une évaporation du fluide, et dans l'échangeur de chaleur externe (A \Rightarrow B) on provoque une condensation. Afin de pouvoir réaliser cela, il faut travailler à deux pressions. La pression dans l'échangeur externe doit être supérieure à celle dans l'échangeur interne.

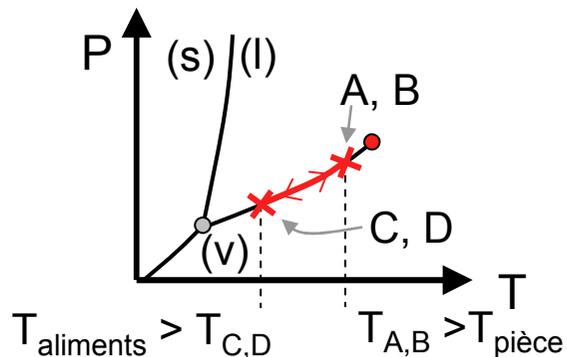


A \Rightarrow B: condensation

B \Rightarrow C: détente approximativement adiabatique dans le tube capillaire reliant les deux échangeurs de chaleur.

C \Rightarrow D: évaporation.

D \Rightarrow A: compression adiabatique à l'aide d'une pompe.



Puisque l'on observe la même transition de phase à deux pressions différentes, on travaille automatiquement à deux températures différentes. La température de l'échangeur de chaleur externe doit être supérieure à celle de l'environnement. Celle de l'échangeur interne doit être inférieure à la température cible du frigo.

11 – Systèmes ouverts

11.1 - Equation fondamentale

Si le système est ouvert, on doit aussi varier le nombre de moles de matière n

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,S} dn$$

Ou, en **définissant** le *potentiel chimique* μ : $\mu := \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,S}$

On obtient l'équation fondamentale d'un système ouvert $dU = T dS - P dV + \mu dn$

Le potentiel chimique est une grandeur intensive au même titre que la température et la pression.

En utilisant la définition $G := H - TS$ et l'équation fondamentale d'un système ouvert, on obtient la différentielle de G :

$$dG = V dP - S dT + \mu dn$$

On en déduit donc que $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T}$

Les variables indépendantes de l'enthalpie libre G sont donc la pression la température et le nombre de moles.

11.2 - La relation de Gibbs-Duhem

G étant une fonction d'état extensive avec seulement une variable extensive (n), on peut former une grandeur intensive en divisant G par n.

$g := G / n$, et donc $G = n g$, où la grandeur g ne dépend pas de n
(elle est intensive)

En connaissant $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T}$ on peut donc calculer le potentiel chimique

$$\mu = \frac{\partial}{\partial n} (n g) = g$$

En combinant ce dernier résultat avec la définition de g on obtient la relation de Gibbs- Duhem

$$G = n \mu$$

Le potentiel chimique μ correspond donc dans le cas d'un corps pur à *l'enthalpie libre molaire* (G/n)

11.3 - Équilibre entre deux phases

Un système fermé dans lequel 2 phases coexistent peut être décrit comme la réunion de deux systèmes homogènes ouverts qui sont à l'équilibre.

Il faut donc considérer pression P , température T et potentiel chimique μ pour décrire l'équilibre.



Plus précisément, on démontre à partir de la définition de G et de l'équation fondamentale que $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$ pour le système complet avec plusieurs phases i et leurs potentiels chimiques μ_i ainsi que les quantités de matière n_i (en mol).

A température et pression constantes, on obtient simplement:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad \text{Avec } dn_1 = - dn_2 \text{ pour le système complet fermé.}$$

En équilibre, G est dans un minimum par rapport à toutes les variations possibles, car hors équilibre une transformation est spontanée si $\Delta G < 0$. Avec T et P fixées, le seul paramètre qui peut influencer G dans notre système est un transfert de matière d'une phase à l'autre.

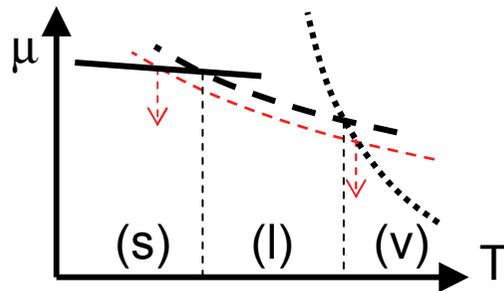
Donc: $\frac{dG}{dn_1} = 0 = \mu_1 - \mu_2$
est condition d'équilibre.

Les deux phases sont en équilibre à T et P constantes, si leur potentiels chimiques sont égaux !

Équilibre entre deux phases (suite)

De manière simple on peut imaginer que le potentiel chimique d'un système baisse si les forces intermoléculaires baissent ($\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,S}$). C'est-à-dire si les distances entre les molécules augmentent, par exemple à cause d'une augmentation de température. La dépendance de la distance intermoléculaire avec la température est plus prononcée pour l'état vapeur car il a le coefficient de dilatation le plus grand comparé aux liquides et aux solides.

Même sans connaître les expressions précises de $\mu(T)$ on peut donc tracer le diagramme suivant:



Un changement de phase dans cette représentation correspond à une rupture de pente de $\mu(T)$. On parle de transition de phase de premier ordre.

Application: Par rapport à l'eau pure, le potentiel chimique d'une solution salée est plus bas.

(Avec $G = n \mu$: si ce n'était pas le cas, le sel ne se dissoudrait pas spontanément. La cause majeure est l'augmentation d'entropie apporté par l'ajout du sel.)

Donc, la solution salée (ligne fine et rouge) gèle à des températures en dessous de 0°C et bout à plus de 100°C .
(L'effet est plus important pour la transition sl que pour la transition lv.)

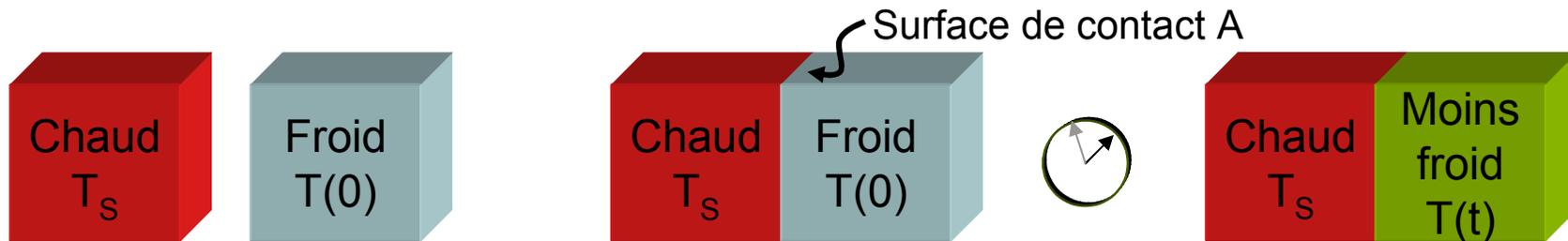
12 – Transferts thermiques

12.1 - Le flux thermique

Lors d'un contact thermique entre deux corps de température différente, la température s'équilibre spontanément entre les deux corps. On observe donc un transfert d'énergie sous forme de chaleur du corps chaud vers le corps froid.

Le flux thermique Φ est la quantité de chaleur transférée par unité de temps. L'unité de Φ est donc le Watt. A la place du flux thermique, on utilise souvent la densité de flux thermique j à travers une certaine surface. (Par exemple la surface de contact entre les deux corps.) L'unité de j est W/m^2 .

Prenons comme exemple le transfert thermique entre une source de température T_S et un corps de température T , supposé homogène, qui changera avec le temps $T = T(t)$.



Avant contact: $T_S > T(0)$

Après contact pendant le temps t : $T(0) < T(t) < T_S$

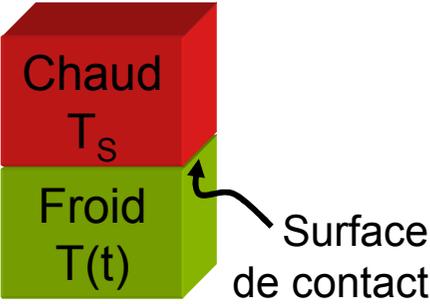
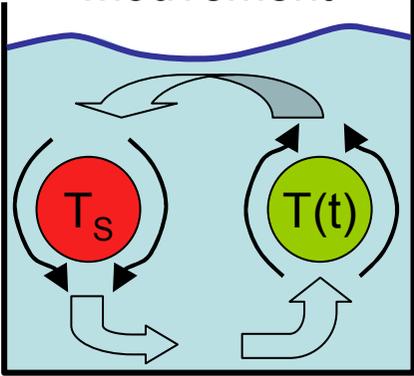
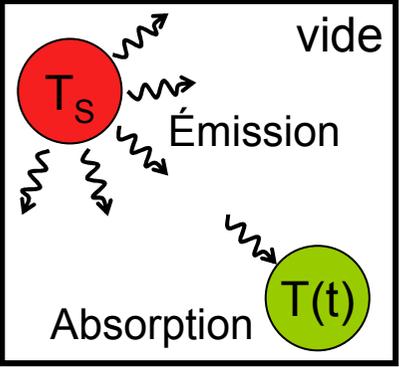
- Énergie transférée en considérant la capacité thermique C_p du corps: $Q = C_p (T(t) - T(0))$

- Flux thermique moyen: $\Phi = Q / t$ (unité: Watt)

- Densité moyenne du flux thermique: $j = \Phi/A = Q / (t A)$, avec A la surface de contact.

12.2 - Processus de transfert de chaleur

La nature du processus physique qui assure le flux thermique entre une source de chaleur et un corps froid dépend de l'arrangement entre la source et le corps ainsi que des propriétés des matériaux impliqués.

| | | | |
|--------------------|--|--|--|
| Situation typique | Contact mécanique entre source chaude et corps froid | Contact indirect de deux corps par un fluide en mouvement | Pas de contact direct ou indirect |
| Schéma |  |  |  |
| Processus physique | Transfert par conduction de chaleur | Transfert conducto-convectif | Transfert par radiation électromagnétique |
| Exemple | Toucher un objet chaud, simple vitrage en hiver | Cuillère dans le café, circuit de refroidissement | Soleil – terre, ampoule classique |

12.3 - Conduction de chaleur

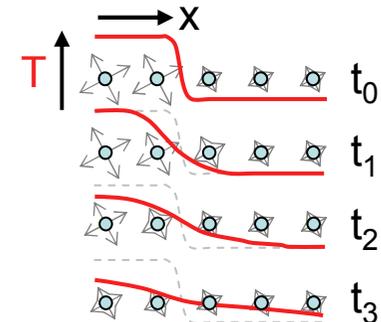
Expérimentalement, Fourier a observé que la densité de flux thermique conduite par un corps est proportionnelle au gradient de température appliqué. Le facteur de proportionnalité λ est nommé *conductivité thermique* et varie beaucoup d'un corps à un autre.

$$\vec{j} = -\lambda \text{grad}(T) \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi de Fourier, unité de } \lambda: \text{ W / (m K) })$$

Ici \vec{j} est un vecteur qui pointe dans la direction du flux induit par le champ de températures $T(x,y,z)$. Dans le cas unidimensionnel, on a : $\text{grad}(T) = \frac{dT}{dx}$

Modèle microscopique de la conduction de chaleur:

Les molécules chaudes ayant un mouvement thermique important transmettent par des chocs une partie de leur énergie cinétique aux molécules froides avoisinantes.



Exemples pour la valeur de la conductivité thermique (W/(m K)):

Cuivre: 390, Fer: 82, Bois: 0.15, Polystyrène expansé: 0.004, Air: 0.026, Eau: 0.6

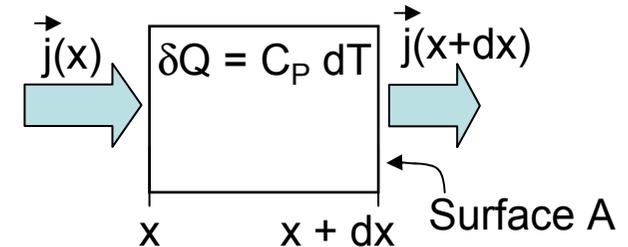
Si l'on considère deux corps solides en contact physique, le mécanisme de transfert thermique le plus important est la *conduction de chaleur*. C'est aussi le seul mécanisme de transfert de chaleur dans un corps solide.

Conduction de Chaleur (suite)

On peut dresser, à l'aide de la densité de flux thermique, le *bilan énergétique* d'un volume infinitésimal de longueur dx aligné avec \mathbf{j} :

En l'absence d'un terme source c'est simplement la différence entre le flux entrant et le flux sortant pendant le temps dt qui détermine la quantité de chaleur δQ déposée dans le volume. La chaleur déposée cause un changement de température dT . $(j(x) - j(x+dx)) A dt = \delta Q = C_p dT$

Section schématique du volume



$$- A \frac{d j(x)}{dx} dx = C_P \frac{dT}{dt}$$

En utilisant la capacité thermique spécifique (par Kg), c , et la masse volumique du corps, ρ , on obtient une équation différentielle pour la température que l'on appelle **équation de la chaleur** ou équation de la diffusion thermique.

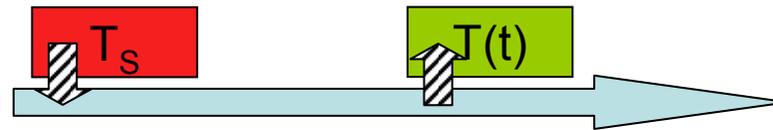
Unidimensionnelle $\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{d^2 T}{dx^2}$, générale $\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T$ Avec Δ l'opérateur Laplacien

Souvent on ne peut pas résoudre cette équation de manière analytique en particulier dans le cas d'un terme source qui varie temporellement et spatialement. Des solutions numériques sont alors nécessaires.

12.4 - Transfert conducto-convectif

On comprend sous *transfert de chaleur convectif* le déplacement d'un volume chaud du fluide qui était en contact thermique avec la source, vers le corps froid.

Chemin schématique
de l'énergie transmise

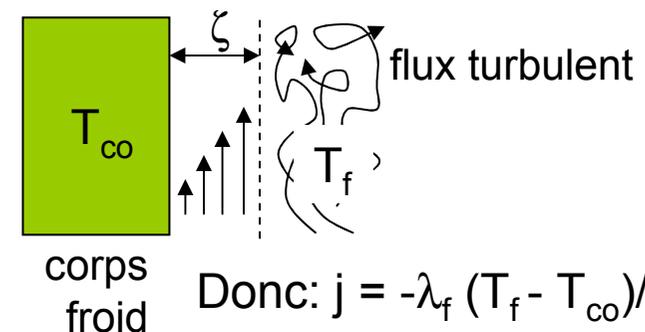


Le flux convectif (\Rightarrow) peut être forcé (pompe, ventilateur), ou il peut être spontané car induit par des différences de masse volumique du fluide dues aux températures qui sont différentes près de la source chaude et près du corps froid.

Exemple: L'air chaud est léger et monte au dessus du radiateur.

La température dans le fluide peut être supposée homogène si l'écoulement est turbulent (ce qui n'est pas toujours réalisable).

Les transferts entre les corps et le fluide sont assurés par la *conduction de chaleur* (\Rightarrow) à travers la couche limite. Ce transfert est efficace car l'épaisseur ζ de la couche limite est faible et les différences de température sont importantes.



$$\text{Donc: } j = -\lambda_f (T_f - T_{co}) / \zeta$$

C'est le mode de transfert thermique le plus efficace dans beaucoup de situations de la vie quotidienne. Pour des calculs précis, il faut prendre en compte les lois de la dynamique des fluides.

12.5 - Transfert de chaleur par radiation

Tout corps émet un spectre large de radiations électromagnétiques qui dépend de sa température. On parle de radiation thermique, ou radiation du corps noir dans le cas idéalisé.

Dans le cas idéal du corps noir (qui absorbe toute radiation), le spectre des radiations émises est décrit par :

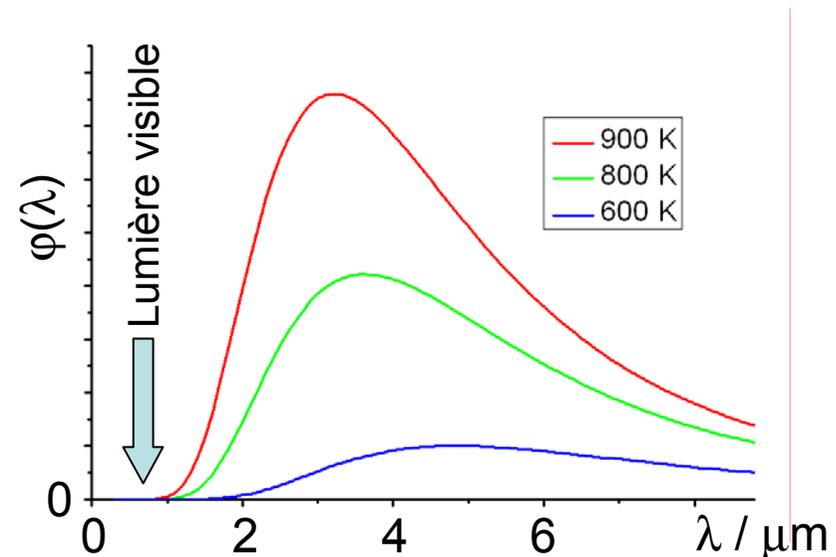
$$\varphi(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(k_B T \lambda)} - 1}$$

Où $\varphi(\lambda)$ est la densité spectrale du flux hémisphérique.

Le flux hémisphérique total (somme des flux à toutes les longueurs d'ondes) φ_{tot} est de :

$$\varphi_{tot} = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) d\lambda = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} T^4$$

Cette dernière relation avec une dépendance en T^4 indique que le transfert thermique par radiation joue le rôle le plus important à des températures très élevées. Pour décrire le cas réel on ajoute un facteur empirique **d'émissivité** aux formules données ici.



(c vitesse de la lumière, h constante de Planck)

12.6 - Résumé transferts thermiques

Conduction

$$\mathbf{j} = -\lambda \mathbf{grad}(T)$$

Le coefficient de proportionnalité est appelé *conductivité thermique* et varie largement d'un corps à un autre.

Cette loi, combinée à un bilan énergétique sur un petit volume, permet d'établir une *équation différentielle* pour le profil temporel et spatial de températures.

Convection

$$j = -\lambda_f (T_f - T_{co})/\zeta$$

Le mouvement du fluide circulant déplace des « gouttes » de fluide chaud vers le corps froid.

Une mince couche de fluide en contact avec la surface des corps ne circule pas. Le transport de chaleur à travers cette *couche limite* est de type « conduction ».

Mécanisme typique de la vie quotidienne.

Radiation

$$j \sim T^4$$

Négligeable à basse température ce processus devient important en l'absence des deux autres ou à des températures élevées.

Il faut tenir compte du coefficient d'émissivité caractéristique de chaque surface qui dépend de la texture et du matériau.

Pour des situations de la vie quotidienne, par exemple dans le bâtiment, un modèle linéarisé a été développé. En analogie avec l'électricité, on calcule donc avec les « résistances thermiques » des matériaux et des interfaces.

Symboles utilisés (liste non-exhaustive)

Ordre alphabétique. Les symboles grecs sont rangés selon la police « Symbol ».

Donc: a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x, y, z
 $\alpha, \beta, \chi, \delta, \varepsilon, \phi, \gamma, \eta, \iota, \varphi, \kappa, \lambda, \mu, \nu, \omicron, \pi, \theta, \rho, \sigma, \tau, \upsilon, \omega, \xi, \psi, \zeta$

A, dA : Surface

B : Constante dans la théorie cinétique des gaz, liée à la température

C : Capacité calorifique d'un système (d'un corps)

c : Capacité calorifique spécifique d'une matière (par kg ou par mol)

C_p : Capacité calorifique d'un système à pression constante

C_v : Capacité calorifique d'un système à volume constant

dX : Différentielle de X

δX : Quantité infinitésimale de X qui n'est pas une différentielle.

$\frac{\partial Y}{\partial x}$: Dérivée partielle de la grandeur Y selon la variable x

E : Energie (en général)

$e_{i, \text{cin}}$: Energie cinétique d'une particule

F : Energie libre (fonction d'état)

F, F : Force

$F(v^2)$, $f(v^2)$: densités de probabilités

g : Accélération terrestre

G : Enthalpie libre (Energie de Gibbs, fonction d'état)

γ : Rapport C_p / C_v

H : Enthalpie (fonction d'état)

η : efficacité d'une machine thermique

Symboles utilisés (liste non-exhaustive)

j : Flux thermique ($J/(m^2 \cdot s)$)

$\varphi(v)$: densité de probabilité

k_B : Constante de Boltzmann (analogie microscopique de R)

λ : Conductivité thermique

m : Masse d'une particule

M : Masse d'une mole de matière

μ : Potentiel chimique

n : Nombre de moles

N_A : Nombre d'Avogadro

N : Nombre de particules

P : Pression

q : Quantité de mouvement

Q : Quantité d'énergie transférée thermiquement (Chaleur)

θ : Température relative

θ_0 : Température minimale

R : Constante des gaz parfaits

S : Entropie (fonction d'état)

T : Température absolue en Kelvin

t : Temps

U : Energie interne (fonction d'état)

\mathbf{u} : Vecteur unitaire

V : Volume

\mathbf{v}, v : Vitesse

W : Quantité d'énergie transférée mécaniquement (Travail)