

Thermodynamique

1 Équation d'état du gaz parfait

Equation d'état : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T \implies \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$

2 Premier et Second principe

2.1 Premier Principe – Énoncé et Applications

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

◇ Fonction Enthalpie : $H = U + P \cdot V$

◇ Relation de MAYER : $c_p - c_v = n \cdot R$

Expression du travail reçu : $\delta W = -P \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}$

Pour toute transformation : $\begin{cases} dU = n \cdot c_v \cdot dT \\ dH = n \cdot c_p \cdot dT \end{cases}$

◇ À volume constant : $\delta Q = n \cdot c_v \cdot dT = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot dT$

À pression constante : $\delta Q = n \cdot c_p \cdot dT = \frac{n \cdot R \cdot \gamma}{\gamma - 1} \cdot dT$

◇ **Cas isentropique – Invariants de Laplace** : pour une transformation **adiabatique** et **réversible** d'un gaz parfait, on a :

$$\boxed{P \cdot V^\gamma = \text{cte} \quad T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte} \quad P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = \text{cte}}$$

2.2 Détente de Joule-Gay Lussac

Cette détente consiste à mettre brusquement en communication un récipient contenant un gaz avec un autre récipient sous vide, par l'intermédiaire d'un robinet.

◇ La transformation est **irréversible**

◇ Avec un gaz parfait, la température **ne varie pas** au cours de la transformation

◇ En considérant le système {gaz + vide} et en appliquant le premier principe, on constate que **l'énergie interne reste constante**. Dans le cas du gaz parfait, cela explique que la température ne varie pas.

2.3 Détente de Joule-Kelvin – Cas des écoulements

On considère un écoulement fluide dans un tuyau aux parois adiabatiques, freiné par une paroi poreuse de laine de verre, en régime permanent.

◇ On constate **un abaissement de la température et de la pression** après passage de la paroi poreuse

◇ On applique le premier principe à un système fermé traversant la paroi :

$$(P_1, V_1, T_1) \xrightarrow{\text{adiabatique}} (P_2, V_2, T_2) \quad \Delta U = W + \underbrace{Q}_{=0}$$

$$\delta W = -P \cdot dV \implies U_2 - U_1 = W = P_1 \cdot V_1 - P_2 \cdot V_2$$

d'où $\boxed{\Delta(U + P \cdot V) = \Delta H = 0}$

◇ Variante, en utilisant le débit massique $D_m = \frac{dm}{dt}$:

$$D_m \cdot \Delta \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) = \frac{dW}{dt} + \frac{dQ}{dt}$$

2.4 Second Principe – Fonction Entropie

◇ Pour une transformation donnée, on calcule la variation totale d'entropie du système en intégrant : $\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}}$, où T représente la température à **tout instant**.

◇ La variation d'entropie s'explique par une entropie échangée, qui s'ajoute **dans le cas d'une transformation irréversible** à une entropie créée : $dS = \delta S_e + \delta S_c$. On peut déterminer le terme d'échange lors d'une transformation non quasistatique en intégrant : $\boxed{\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}}$. **Attention** : ici T_{ext} est constant et ne s'intègre pas !

◇ Le second principe stipule que quoi qu'il arrive, $\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}}$

◇ Pour une transformation **adiabatique réversible**, $\boxed{\Delta S = 0}$.

2.5 Quelques identités pour se faciliter la vie

$$\begin{aligned} dU &= T \cdot dS - P \cdot dV \\ dH &= T \cdot dS + V \cdot dP \\ &= dU + d(P \cdot V) \end{aligned}$$

2.6 Machines Thermiques

- ◇ Elles décrivent toutes des cycles, et vérifient donc :

$$\Delta U = 0 \iff W + \sum Q_i = 0 \quad ; \quad \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \text{ (CLAUSIUS)}$$

- ◇ Pour une machine ditherme $T_2 < T_1$, on a :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad ; \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

avec égalité dans le cas réversible. Si on fixe T_1 et T_2 , on construit le diagramme de RAVEAU en traçant la droite $Q_1 = -\frac{T_1}{T_2} \cdot Q_2$

- ◇ Rendement d'un moteur de Carnot réversible :

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- ◇ Rendement d'un réfrigérateur :

$$e_f = \frac{Q_2}{W} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

- ◇ Rendement d'une pompe à chaleur :

$$e_t = -\frac{Q_1}{W} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

3 Transformations d'état du corps pur

- ◇ Sous une pression constante, la température d'un corps pur reste constante lors d'un changement d'état

- ◇ On appelle **pression de vapeur saturante** la pression **maximale d'existence de la vapeur sèche**, *i.e.* la pression de l'équilibre liquide-vapeur, T étant fixée.

- ◇ On définit l'enthalpie massique de transition de phase :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} H(T) = L_{1 \rightarrow 2}(T)$$

- ◇ Par conséquent, l'énergie interne massique de transition de phase est donnée par :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} U = L_{1 \rightarrow 2} - P_{(T)}^* \cdot (v_2 - v_1)$$

- ◇ L'entropie massique de transition de phase est donnée par :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} S = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T}$$

- ◇ La formule de CLAPEYRON donne :

$$L_{m, 1 \rightarrow 2} = T \cdot (V_{m_2} - V_{m_1}) \cdot \frac{dP}{dT}$$

3.1 Diagramme (P,T)

- ◇ Le **point triple** définit l'**équilibre triphasé solide-liquide-vapeur**
- ◇ Le **point critique** est la limite au delà de laquelle le **changement liquide-gaz n'est plus observable**.
- ◇ L'eau est le seul fluide pour lequel la courbe de fusion est de pente négative

4 La statistique de Maxwell-Boltzmann

4.1 Théorie Statistique

On considère N particules identiques, indépendantes, et discernables. g_i est la dégénérescence d'un état i (ie. le nombre d'états au niveau d'énergie i).

- ◇ **Probabilité d'un macro-état** : Un macro-état est réalisé par W complexions. Pour un macro-état $\{N_i\}$:

$$W = N! \cdot \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

- ◇ **Macro-état le plus probable** : $N_i = A \cdot g_i \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B \cdot T}\right)$.

- ◇ **Entropie** : $S = k_B \cdot \ln W$.

- ◇ **Du discret au continu** : $dN = A \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B \cdot T}\right) \cdot g(\varepsilon) \cdot d\varepsilon$.

4.2 Application au gaz parfait

Dans un gaz parfait, la statistique de BOLTZMANN mène notamment à :

- ◇ **Vitesse la plus probable d'une particule** : $v_p = \sqrt{\frac{2 \cdot k_B \cdot T}{m}}$

- ◇ **Vitesse moyenne** : $v_{\text{moy}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{k_B \cdot T}{m}}$

◇ **Vitesse quadratique moyenne** : $v_{\text{qmoy}} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{m}}$

◇ **Énergie cinétique moyenne** : $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T$

◇ **Énergie interne de N particules** : $\langle U \rangle = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T$

5 Diffusion thermique

5.1 Vecteur densité de flux de chaleur

Il vérifie entre autres :

$$\delta^2 Q = \vec{j}_Q \cdot \vec{dS} \cdot dt \quad ; \quad d\Phi = \frac{\delta^2 Q}{dt} = \vec{j}_Q \cdot \vec{dS}$$

En utilisant le théorème d'Ostrogradski, on parvient à :

$$\delta^2 Q = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_Q \cdot d\tau \cdot dt$$

5.2 Bilan d'Énergie

On applique le premier principe à un élément de volume centré au point M , entre les instants t et $t + dt$:

$$\begin{aligned} d^2 U &= \mu \cdot d\tau \cdot (u(M, t + dt) - u(M, t)) \\ &= \mu \cdot d\tau \cdot c_v \cdot (T(M, t + dt) - T(M, t)) \\ &= \mu \cdot c_v \cdot d\tau \cdot dt \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \end{aligned}$$

ce qui donne finalement :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_Q + \mu \cdot c_v \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

en considérant qu'il ne s'applique aucun travail, et que seul le flux thermique (\vec{j}_Q) est à prendre en compte.

5.3 Loi de Fourier – Équation de la chaleur

$\vec{j}_Q = -\lambda \cdot \vec{\nabla} T$; en le réinjectant dans l'équation précédente, on obtient :

$$\mu \cdot c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \Delta T$$

que l'on écrit encore :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{\text{th}} \cdot \Delta T \quad \text{où} \quad D_{\text{th}} = \frac{\lambda}{\mu \cdot c_v}$$

D_{th} se mesure en $m^2 \cdot s^{-1}$; lorsque l'on recherche une distance caractéristique de la diffusion, on utilise donc $\delta \approx \sqrt{D_{\text{th}} \cdot \tau}$

5.4 Régimes Stationnaires – Conduction thermique

Exemple : On considère un cylindre de longueur L , de section S , calorifugé sur ses bords, et de conductivité λ . On applique à gauche et à droite les températures T_1 et T_2 . En supposant que l'on peut considérer la variation de température linéaire selon l'axe du cylindre, on a :

$$\Phi = \iint \vec{j}_Q \cdot \vec{dS} = \frac{\lambda \cdot S}{L} (T_1 - T_2)$$

On définit alors la résistance et la conductance thermique :

$$G_{\text{th}} = \frac{\lambda \cdot S}{L} \quad ; \quad R_{\text{th}} = \frac{L}{\lambda \cdot S}$$

L'approximation des régimes stationnaires est vérifiée si $\tau \gg \frac{L^2}{D_{\text{th}}}$

5.5 Transfert conducto-convectif

C'est le cas lorsqu'il y a écoulement d'un fluide contre une paroi. On considère alors que sur une épaisseur e au voisinage d'une paroi, le profil de température est linéarisable, et celle-ci passe de la température de la paroi (T_1) à la température moyenne du fluide (T_m).

Si λ_F est la conductivité thermique du fluide, on définit donc le **coefficient**

de transfert conducto-convectif : $h = \frac{\lambda_F}{e}$, tel que $j_{\text{cc}} = h \cdot (T_1 - T_m)$.

A SAVOIR

À une interface solide-fluide, il y a **toujours** continuité de la température **et** du flux thermique : on peut le prouver facilement en faisant un bilan énergétique sur l'interface, de masse nulle, donc de variation d'énergie nulle : le premier principe garantit donc que l'interface restitue toute l'énergie qu'elle reçoit.

6 Rayonnement

6.1 Les flux surfaciques

On note $\varphi = \frac{d\Phi}{dS}$, et on définit ces quelques grandeurs :

$$\varphi_{\text{inc}} = \varphi_{\text{réf}} + \varphi_{\text{abs}} \quad ; \quad \varphi_{\text{part}} = \varphi_{\text{réf}} + \varphi_{\text{émi}}$$

$$\varphi^R = \varphi_{\text{part}} - \varphi_{\text{inc}} = \varphi_{\text{émi}} - \varphi_{\text{abs}}$$

On parle d'équilibre radiatif lorsque $\varphi^R = 0$; dans ce cas, $\varphi_{\text{part}} = \varphi_{\text{inc}}$ et $\varphi_{\text{émi}} = \varphi_{\text{abs}}$.

6.2 Rayonnement d'équilibre

Lorsqu'un corps est à l'équilibre radiatif et thermodynamique (donc en particulier $\varphi^R = 0$), la densité d'énergie spectrale $u_\lambda(\lambda, T)$ est donnée par la loi de PLANCK. Si l'on note $\varphi^0 = \varphi_{\text{inc}} = \varphi_{\text{part}}$, alors on aura :

$$d\varphi_\lambda^0 = \underbrace{\frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}}_{=F_\lambda(\lambda, T)} \cdot d\lambda$$

- ◇ En traçant, T étant fixée, le graphe de $F_\lambda(\lambda)$, on observe un maximum d'émission pour une valeur λ_m ; on établit alors la **loi du déplacement de WIEN** : $\lambda_m \cdot T = \text{cte} \approx 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$
- ◇ Si on note $x = \lambda/\lambda_m$, on constate que **l'intervalle $0.5 < x < 8$ correspond à 98% de la puissance émise**.
- ◇ En intégrant sur la totalité du spectre, on obtient la **loi de STEFAN** :

$$\boxed{\varphi^0 = \varphi_{\text{inc}} = \varphi_{\text{part}} = \sigma \cdot T^4} \quad \text{où } \sigma = \frac{2\pi^5 \cdot k_B^4}{15h^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

6.3 Rayonnement du corps noir

- ◇ On définit un corps noir par $\boxed{\varphi_{\text{inc}} = \varphi_{\text{abs}} \quad \forall \lambda}$: **un corps noir absorbe tout ce qu'il reçoit**
- ◇ Le flux **réfléchi** par un corps noir est nul : $\boxed{\varphi_{\text{part}} = \varphi_{\text{émi}}}$
- ◇ **En équilibre radiatif**, on a $\boxed{\varphi_{\text{abs}} = \varphi_{\text{inc}} = \varphi_{\text{part}} = \varphi_{\text{émi}} = \varphi^0}$, et par conséquent, les flux absorbé et émis satisfont la loi de WIEN et la loi de STEFAN¹ :

$$\boxed{\varphi_{\text{abs}} = \varphi_{\text{émi}} = \sigma \cdot T^4}$$

6.4 Rayonnement du corps gris

- ◇ On définit l'**émissivité** ε , telle que l'émission du corps gris à l'équilibre ou non soit donnée par $\boxed{M = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4}$.
- ◇ L'**absorbance** α vérifie $\boxed{\alpha = \varepsilon}$

¹Elles n'étaient jusqu'alors valables que pour les flux incident et partant, mais puisque pour un corps noir à l'équilibre tous les flux sont égaux...

6.5 Cas d'application des lois de Planck, Wien et Stefan

Type d'équilibre	Corps	Flux concernés
Total	Opaque quelconque	$\varphi_{\text{inc}} = \varphi_{\text{part}}$
Total	Corps noir	$\varphi_{\text{inc}} = \varphi_{\text{abs}} = \varphi_{\text{émi}} = \varphi_{\text{part}}$
Local	Corps noir	$\varphi_{\text{émi}}$