

Premier principe de la Thermodynamique

Grandeur extensive: une f^e d'état du système additive (X)

$$X_2 - X_1 = X_e + X_c \quad X_e: \text{grandeur extensive algébriquement regne} \\ X_c: \text{grandeur extensive née}$$

Évolution infinitésimale: $dX = \delta X_e + \delta X_c$

X est conservative $\Leftrightarrow X_c = 0$ \forall circonstances

Energie mécanique:

Th. de l'Em: $dE = \delta X'$ $E = E_{CR} + E_{Pint} + E_{Pext}$
L grandeur extensive

$$\delta E = \delta E_e + \delta E_c \quad (Em \text{ pas conservatif})$$

δW
 δW_{prenn}
 $\delta W_{\text{frictions}}$

1^{er} principe de la thermodynamique: Principe de conservation
dans fermé d'une grandeurs extensives (U : énergie interne) tq $\delta E = \delta U + \delta Q$

$$\delta U = \delta U_e + \delta U_c = \delta U_e - \delta E_c \quad \text{chaleur regne par un système fermé}$$

$$\delta Q = \delta U_e$$

$$\delta E = \delta(E+U) = \delta E_e = \delta E_e + \delta U_e = \delta W + \delta Q = \delta(U + E_{Pext} + U)$$

$$\delta E = E + U = E_{CR} + E_{Pint} + E_{Pext} + U = E_{\text{micro}} + E_{\text{macro}}$$

$$\hookrightarrow U = (E_{\text{macro}} - E_{CR}) + (E_{\text{macro}} - (E_{Pint} + E_{Pext}))$$

$$U = E_{CR*} + E_{Pcourteportée}$$

Gaz parfait: $E_{Pcourteportée} = 0 \quad U = E_{CR*} \quad U = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} Nk_B T$
Gaz VDW: on ne néglige pas les interactions entre particules

$$\rightarrow 1^{er} ppe: $d(E_{CR} + E_p + U) = \delta W + \delta Q$$$

Il f^e d'état donc dU indépendant du chemin suivi (et dW en dépendent)

$$\text{Travail des forces de pression: } \delta W = -P_{ext} dV$$

$$\begin{array}{l} dW > 0: \text{compression} \\ dW < 0: \text{dépression} \end{array}$$

$$\text{Évolution rapide: } P_{ext} = P_{atm} = \text{de} \\ \Delta U = U_2 - U_1 = dW + Q \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = P_{atm} (V_1 - V_2) < 0$$

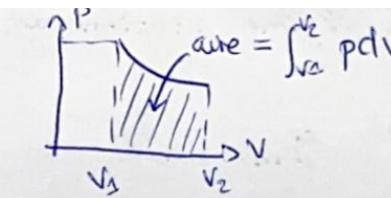
$$Q = -dW = -P_{atm} (V_2 - V_1) > 0$$

dépression \Rightarrow refroidit le gaz \Rightarrow transfert d'E sous forme de chaleur vers Y

$$\text{Évolution lente, contrôlée:} \\ dW = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} MRT \frac{dV}{V} = MRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) < 0 \quad Q = -dW > 0$$

dW et Q dépendent du chemin suivi

$$dW = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$



Capacités calorifiques molaires:

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

$$H(T, P) = U + PV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

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

Gaz parfait:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$dU = C_V dT \quad dH = C_P dT$$

Phase condensée:

$$dV = 0 \quad dP = 0$$

$$dU = C_V dT \approx dH$$

$$\text{GP monoatomique: } U = \frac{3}{2} nRT \quad H = \frac{5}{2} nRT$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad C_P = \frac{5}{2} R$$

$$C_P - C_V = R \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1,67$$

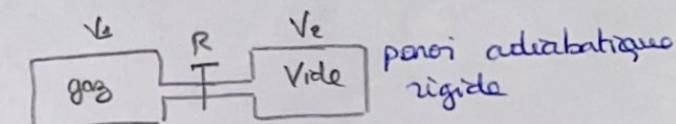
GP diatomique:

$$U = \frac{5}{2} nRT \quad H = \frac{7}{2} nRT \quad C_V = \frac{5}{2} R \quad C_P = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{7}{5}$$

* Détonde de Joule Thomson:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = dW + Q$$



$$\text{si GP: } \Delta U = 0 \Rightarrow T_1 = T_2$$

$$\text{si gaz réel: } U = E_{CR*} + E_{Pcourteportée} = c_V$$

$$E_{CR*} \downarrow \Rightarrow T_2 < T_1$$

paroi adiabatique rigide

* Détonde de Joule Thomson:

détonde adiabatique lente
en régime stationnaire

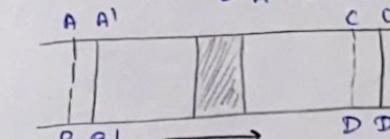
Écoulement lent: $\Delta E_e = 0 \quad \Delta E_p = 0 \quad Q = 0$

Q transfert thermique: $Q = 0$

$\Delta H = 0$ à détonde à enthalpie cté.

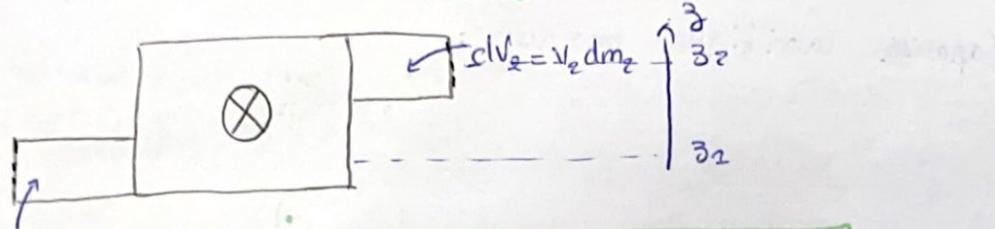
$$\text{si GP: } h_1 = h_2 \Rightarrow T_2 = T_1$$

$$\text{si gaz réel: } T_2 < T_1$$



Système ouvert en régime stationnaire:

- La masse d'un système matériel est une grandeur conservée $\Delta M_c = 0$
- Débit massique (entrant): $\mathcal{D}_m = \mu s c$



$$dV_1 = v_1 dm_1$$
$$\left[\frac{1}{2} C_2^2 + g z_2 + h_2 - \left(\frac{1}{2} C_1^2 + g z_1 + h_1 \right) = w_U + q \right]$$
$$\boxed{\Delta h + \Delta e = w_U + q}$$

Ex: chambres de combustion: $\Delta e = 0$

$$h_2 - h_1 = w_U + q$$

Détente de Joule Kelvin: $w_U = q = 0 \Rightarrow h_1 = h_2$

Tuyère: $w_U = q = 0$

$$\hookrightarrow \frac{1}{2} C_2^2 + h_2 = \frac{1}{2} C_1^2 + h_1$$

Deuxième principe de la thermodynamique :

→ Evolution néversible : évolution inverse possible

$$t' - t_m = t_p - t \Rightarrow dt' = -dt$$

Néversible : évolution lente, contrôlée, sans effets dissipatifs.

Second principe de la thermodynamique :

> Un sys. fermé a une grandeur extensive S (entropie) qui ne peut jamais être détruite.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_e + \frac{S_c}{\Sigma}$$

$$SS = SSe + SS_c$$

$S_c < 0$ impossible $S_c = 0$: évolution possible réversible $S_c > 0$: évolution possible irréversible

Syst. isolé : S ne peut pas diminuer car $S_e = 0 \Rightarrow \Delta S = S_c > 0$

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = \oint_{\Sigma} \vec{J}_m \cdot d\vec{l}$$

$$\frac{\delta S_e}{\delta t} = \oint_{\Sigma} \frac{\vec{J}_R}{T} \cdot d\vec{l}$$

Echange (chaleur) \Rightarrow entropie nulle S_e

> Paroi Σ adiabatique : $S_e = 0 \quad SSe = 0 \quad \Delta S = S_2 - S_1 = S_c > 0$

> Paroi Σ thermostatée : $SSe = \frac{S_e}{\text{thermostat}}$ $\leftarrow T^e$ uniforme (de la frontière du système)

> Flotter monotherme n'existe pas : $S_e = \frac{Q}{T_m} \quad \Delta E = 0 = W + Q \quad S_c = -S_e = -\frac{Q}{T_m} > 0$

$\leftarrow \Delta S = S_e + S_c = 0$ \leftarrow évolution adiabatique réversible \Rightarrow isentropique

me fournit pas $W \leftarrow W = -Q > 0$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

évolution néversible \Leftrightarrow

> Identité thermodynamique : $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$

$$dU = TdS - PdV$$

> Entropie d'un gaz parfait :

$$S(T, V) = C_v \ln(T) + mR \ln(V) + cte$$

$$S(T, P) = P \ln(T) - mR \ln(P) + cte$$

Evol. adiabatique, réversible, d'un gaz parfait

$$TV^{\gamma-1} = cte$$

$$PV^\gamma = cte$$

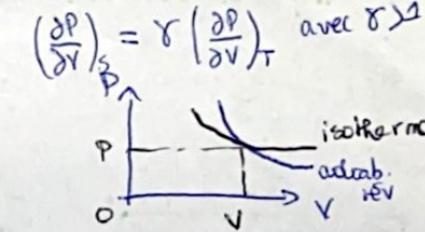
$$T^\gamma P^{2-\gamma} = cte$$

$$C_v = \frac{mR}{\gamma-1}$$

Formules de Laplace.

Drag. de Clapeyron:

Évol. isotherme réversible : $PV = \text{cte}$
" adiabatique réversible : $PV^\gamma = \text{cte}$ "



Phase condensée:

$$dS = \frac{1}{T} dU = C \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Machines thermiques clithériques:

Système : fluide évoluant de manière cyclique en contact avec une source chaude (1) T_1 , une source froide (2) T_2 et un dispositif mécanique W

$$Q_1 + Q_2 + W = 0 = \Delta E$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + S_c = \Delta S = 0$$

Coefficient de performance / efficacité :

$$\eta = \frac{\text{énergie délivrée}}{\text{énergie dépensée}}$$

Moteur thermique : But : fournir du travail : $W < 0$

$$Q_1 + Q_2 + W = 0 \quad Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \frac{W}{T_2} + S_c = 0 \Rightarrow Q_1 > 0$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = -S_c - \frac{Q_1}{T_1} < 0 \quad \text{donc} \quad Q_2 < 0$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} \quad \frac{W}{T_2} = Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + S_c \Rightarrow \frac{W}{Q_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right) + \frac{T_2 S_c}{Q_1}$$

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

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \eta < 1 \text{ : rendement}$$

$d = \eta - \eta_{\max} = \frac{T_2 S_c}{Q_1} < 0$: $y. d'E$ perdue par irréversibilité
LS frottements mécaniques gradients thermiques

Réfrigérateur : But : prélever de la chaleur à la source froide Q_2
SF : intérieur du ref. SC : env. extérieur du ref. DM : compresseur

$$Q_1 + Q_2 + W = 0 \quad Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{W}{T_1} + S_c = 0 \Rightarrow W > 0$$

$$Q_1 = -Q_2 - W < 0$$

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \times \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} - \frac{S_c \cdot T_1 T_2}{W \cdot T_1 - T_2}$$

$$\eta_{\max} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} > 1 \text{ en g. } \eta = \frac{\eta_{\max} - \eta}{\eta_{\max}}$$

$$d = \frac{T_2 S_c}{W} = \frac{\eta_{\max} - \eta}{\eta_{\max}}$$

3. Pompe à chaleur: But Fournir de la chaleur à la SC.

SF: ent. de l'habitation

SC: Int. de l'habitation

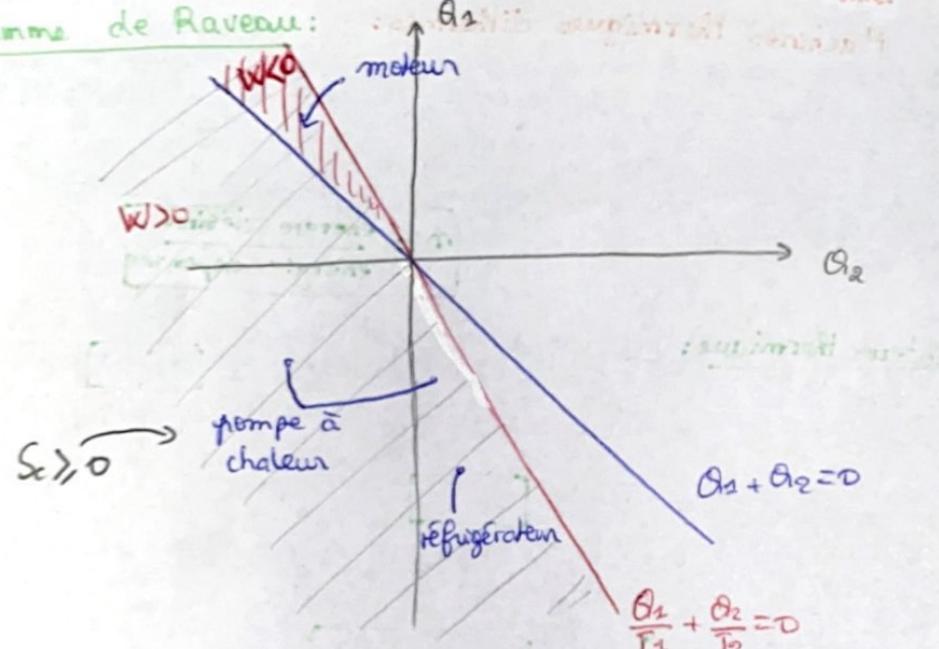
$$\underbrace{\alpha_2 \left(\frac{T_2}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}_{< 0} - \frac{W}{T_2} + S_c = 0 \Rightarrow W > 0$$

$$\eta = -\frac{\alpha_2}{W} = \left(\frac{S_c}{W} - \frac{1}{T_2} \right) \circ \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} - \frac{S_c}{W} \circ \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1}$$

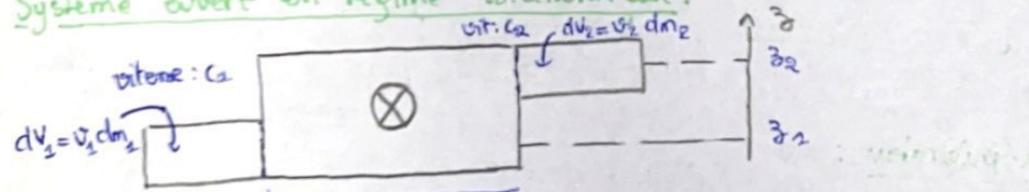
$$\eta_{\max} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} > 1$$

$$\alpha = \frac{\eta_{\max} - \eta}{\eta_{\max}}$$

Diagramme de Raveau:



Système ouvert en régime stationnaire:



Système formé Σ*: à t: $\Sigma^* = \Sigma U dm_1$ t+dt: $\Sigma^* = \Sigma U dm_2$

2^{ème} prg à Σ*: $S_{\Sigma^* t+dt} - S_{\Sigma^* t} = SS_e + SS_c$

$$S_{\Sigma t+dt} + S_{dm_2} - S_{\Sigma t} - S_{dm_1}$$

$$\text{donc } S_{dm_2} - S_{dm_1} = SS_e + SS_c = dm(S_2 - S_1)$$

$$(S_2 - S_1) = S_e + S_c$$

Étude thermodynamique d'un corps pur sous plusieurs phases

> Variance d'un cp sous φ phases $\varphi = 3 - \varphi$

fusron \leftrightarrow sublimation
vapeurisation \leftrightarrow liquéfaction
sublimation \leftrightarrow condensation

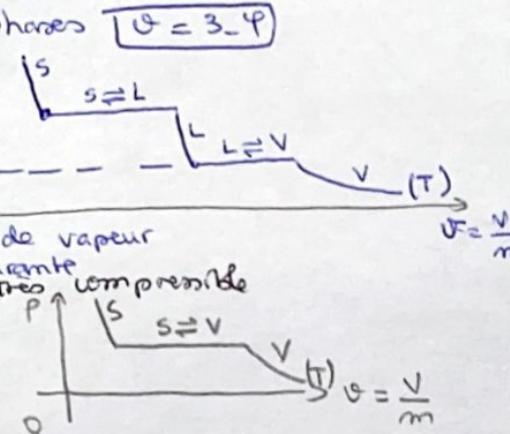
$\rightarrow \Delta T$ fixée, le palier de chgmt

d'état à l'eq à $P(T)$ fixée

\rightarrow l'ente $V_1 \ll$ l'ente S_1 ou $L_1 \rightarrow$ vapeur presque saturante

$\rightarrow \exists T$ tq la sublimation est possible

\rightarrow changement de phase est réversible
 $\rightarrow (T, P)$



Étude énergétique:

$$\text{Chaleur latente / enthalpie de chgmt d'état: } L_{12} = \Delta h = h_2 - h_1$$

\hookrightarrow quantité de chaleur pour faire passer à P et T une unité de masse du l'état 1 à l'état 2

$$\text{Évol réversible: } dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow L_{12} = T(S_2 - S_1)$$

$$L_v > L_f > L_s > 0$$

$$\text{Au pt triple: } L_s = h_v - h_s = h_v - h_L + h_L - h_s = L_v + L_f \Rightarrow L_s > L_v$$

Relation de Clapeyron: Sur la courbe de chgmt d'état on a

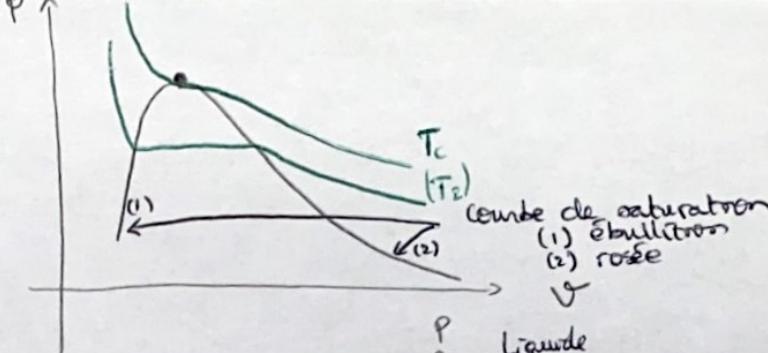
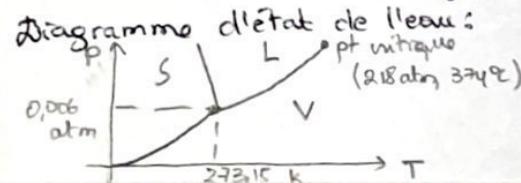
$$d\mu_1 = d\mu_2 \Rightarrow V_2 dP - S_2 dT = V_1 dP - S_1 dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$$

$$\text{Pente: } P = f(T): L \rightleftharpoons V: L_v > 0 \quad \frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T(V_v - V_L)} \approx \frac{L_v}{TV_v} : \text{ pente faible}$$

$$S \rightleftharpoons V: L_s > 0 \quad \frac{dP}{dT} = \frac{L_s}{TV_s} : \text{ pente faible} \quad \text{au pt triple: } L_s > L_v \Rightarrow + \text{ élevée}$$

$$S \rightleftharpoons L: L_f > 0 \quad \frac{dP}{dT} = \frac{L_f}{T(V_L - V_s)} \quad (V_L - V_s) \text{ faible} \Rightarrow \text{ pente élevée}$$



Théorème des moments:

$$m = m_L + m_V$$

$$V = mV = m_L V_L + m_V V_V$$

$$x_L = \frac{m_L}{m} \quad x_V = \frac{m_V}{m}$$

$$x_V = \frac{V - V_L}{V_V - V_L} = \frac{ML}{LV}$$

$$x_L = \frac{V - V_V}{V_L - V_V} = \frac{MV}{LV}$$

F'd l'état d'un cp sous 2 φ L et V:

$$U = (1 - x_V) U_L + x_V U_V$$

$$h = (1 - x_V) h_L + x_V h_V$$

$$S = (1 - x_V) S_L + x_V S_V$$

Sur 1 palier de chgmt d'état:

$$dU_T = (U_V - U_L) dx_V \quad dh_T = (h_V - h_L) dx_V = L_V dx_V$$

$$dS_T = (S_V - S_L) dx_V = \frac{L_V}{T} dx_V$$

Le long de la courbe d'ébullition:

$$dh_L = c dT$$

$$dS_L = \frac{c}{T} dT$$

Diffusion thermique:

Modèles de transferts d'E:

• transfert thermique → phénomène macroscopique

• approche microscopique

→ convection: mvt macro. de la matière
↳ naturelle (radiateur) L' force: agiter pour refroidir

→ Rayonnement thermique: (rayonnement électromagnétique)

Équilibre thermodynamique local:

Flux conductif thermique:

(loi de Fourier): les transports thermiques se effectuent irréversiblement des pts les plus chauds vers les pts les plus froids tendant à uniformiser le champ de T.

$$\text{conductif } \vec{j}^{cd} = -\lambda \vec{\text{grad}}(T)$$

$$\text{analogie } \vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\text{grad}}(v)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \iint_{\Sigma} \vec{j}^{cd} \cdot \vec{n} d\Sigma$$

$$[\vec{j}^{cd}] = W \cdot m^{-2}$$

$$\iint_{\Sigma} \vec{j} \cdot \vec{n} d\Sigma = I = \frac{dq}{dt}$$

$\frac{dQ}{dt}$ → flux d'E

- Approximation linéaire pour des gradients de T faibles
- $[\lambda] = W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ λ : conductivité thermique du milieu
- signe "-" : transfert vers les pts les plus froids

Équation de la diffusion thermique: $\frac{dQ}{dt} = \mu c \partial_T dt = \lambda \frac{\partial T}{\partial x} dx$

$$\begin{aligned} \vec{j}^{cd} &= j^{cd}(x, t) \vec{u}_x \\ \vec{\text{grad}}(T) &= \frac{\partial T}{\partial x} \vec{u}_x \end{aligned}$$

On appelle à l':

$$\mu c \partial_T dt = dQ = dt \iint_{\Sigma} \vec{j}^{cd} \vec{n} d\Sigma$$

énergie interne conventionnelle normale

$$\begin{aligned} &= S \left(\vec{j}^{cd}(x) \cdot \vec{n} + \vec{j}^{cd}(x+dx) \cdot \vec{n}' \right) dt \\ &= S \left(\vec{j}^{cd}(x) - \vec{j}^{cd}(x+dx) \right) dt \end{aligned}$$

$$\text{or } du = c dT = \mu \frac{\partial T}{\partial t} dt$$

$$\text{donc } \mu c \partial_T dt = \mu c dx c \frac{\partial T}{\partial t} dt = - \frac{\partial j^{cd}}{\partial x} dx dt$$

$$\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial j^{cd}}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad \text{Fourier Diffusivité thermique } K = \frac{\lambda}{\mu c}$$

$$3^{\text{dim}}: \text{d}U = \delta Q = \iiint_V \left(\mu c \frac{\partial T}{\partial t} dt \right)$$

$$= dt \iiint_V \left(\mu c \frac{\partial T}{\partial t} dV \right)$$

car $\delta Q = dt \iint_{\Sigma} \vec{j}^{cd} \vec{n} \cdot d\Sigma$

$$\text{or } \iint_{\Sigma} \vec{j}^{cd} \cdot \vec{n} d\Sigma = \iiint_V \text{div}(\vec{j}^{cd}) dV$$

$$\hookrightarrow \delta Q = - dt \iiint_V \text{div}(\vec{j}^{cd}) dV$$

$$\vec{j}^{cd} = -\lambda \vec{\text{grad}}(T)$$

$$\text{div}(\vec{j}^{cd}) = - \text{div}(\lambda \vec{\text{grad}}(T)) = -\lambda \Delta T$$

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

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

$$\text{Rq: } \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\mu c} \Delta T = K \Delta T$$

• conduktion thermique irréversible

• Soit L grandeur spatiale caractéristique (extension spatiale du phénomène)

$$\text{Symétrie sphérique: } \mu c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{2}{\pi} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right)$$

$$\text{Symétrie cylindrique: } \mu c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{1}{r} \left(\frac{\partial T}{\partial r} + r \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right)$$

Soit T une grandeur temporelle caractéristique (temps pour atteindre L)

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{T}{L}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \approx \frac{T}{L^2}$$

Diffusion bâtonne avec la distance

• L'éq. linéaire (résolution nécessite les conditions initiales/aux limites)

• j^{cd} vérifie la 1^e éq.

$$\frac{\partial j^{cd}}{\partial t} = \frac{1}{\mu c} \cdot \frac{\partial^2 j^{cd}}{\partial x^2}$$

Énergie du système:

$P_{prod} > 0$ si l'E est dégagé du système
 $P_{prod} < 0$ " absorbé au sein du sys

$$P_{prod}(t) = \iiint_V P_v(M, t) dV$$

Effet Joule: $R = \vec{j} \cdot \vec{E} = \gamma E^2 = \frac{Q}{V}$ / Réact. chimique / Réact. nucléaire

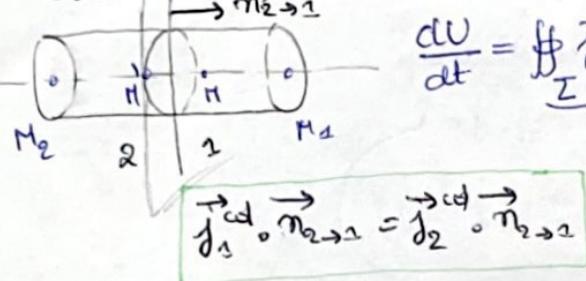
Pour un sys: $dU = dQ + P_{prod} dt$ (énergie réuse)

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} + P_{prod} = \iint_{\Sigma} \vec{j}^{cd} \vec{n} d\Sigma + \iiint_V P_v(M, t) dV$$

$$\text{ou } \iiint_V \left(\mu c \frac{\partial T}{\partial t} dV \right) = - \iiint_V \text{div}(\vec{j}^{cd}) dV + \iiint_V P_v(M, t) dV$$

$$\mu c \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(\vec{j}^{cd}) = P_v(M, t)$$

Continuité du flux sur faciale:



$$\frac{dU}{dt} = \iint_S \vec{J}^cd \cdot \vec{n} d\Sigma + \iiint_V \rho_v(n, t) dv$$

$$\iiint_V (\rho c \frac{\partial T}{\partial t}) dv$$

Régime stationnaire:

 $\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}^cd) \Rightarrow \operatorname{div}(\vec{J}^cd) = 0 \quad (\sim \operatorname{div}(\vec{J}) = 0 \text{ en électromagnétique})$

$T(x) = \frac{T_1 - T_0}{L} x + T_0$
 $J^{cd} = -\kappa \frac{T_1 - T_0}{L}$
 $\text{analogie } R = \frac{T_0 - T_1}{\phi} = \frac{L}{\kappa S} \quad R = \frac{V_0 - V_1}{I}$

Résistance thermique:

$R_{th}^{cd} = \frac{L}{\kappa S} \quad R = \frac{2 L}{\sigma S}$

↳ 2 règles d'association série et parallèle des R_{th} qui l'en élec
Régime stationnaire $\Rightarrow \phi = \phi_1 = \phi_2$ continuité de ϕ
 $T_0 - T_1 = R_{th_1} \phi_1 \text{ et } T_1 - T_2 = R_{th_2} \phi_2 \Rightarrow T_0 - T_2 = (R_{th_1} + R_{th_2}) \phi$
donc $R_{th} = R_{th_1} + R_{th_2}$

$\phi = \phi_1 + \phi_2 = G_{th}(T_0 - T_1) = G_{th_1}(T_0 - T_1) + G_{th_2}(T_0 - T_1)$
 $G_{th} = G_{th_1} + G_{th_2}$

En 3D $\Delta T = 0 \leftrightarrow \nabla V = 0$
Transport thermique conducto-convection à une paroi:

$\vec{J}^{cd} = -\kappa_s \left(\frac{\partial T_s}{\partial z} \right)_{\text{paroi}} \vec{U}_3 = -\kappa_f \left(\frac{\partial T_f}{\partial z} \right)_{\text{paroi}} \vec{U}_3$

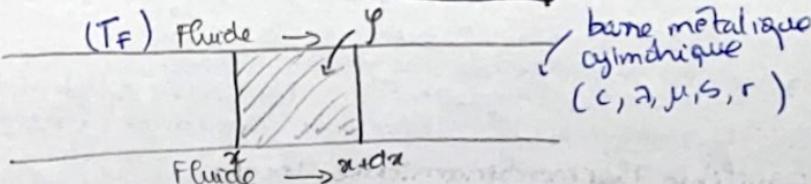
Loi de Newton en régime de convection naturelle ou forcée:

$\vec{J}^{cc} = -h(T_s - T_{\text{fluid}}) \vec{U}_3$

Résistance thermique de conducto-convection:

$\phi^{cc} = \iint_S \vec{J}^{cc} \cdot \vec{n} d\Sigma = Sh(T_s - T_{\text{fluid}}) \Rightarrow R_{th} = \frac{1}{Sh}$

Problème d'E:



Équation: $\mu S dx dt = Sh = dS \left(\vec{J}^{cd}(x) - \vec{J}^{cd}(x+dx) \right) + h(T_F - T(x,t)) \times 2\pi r dx$

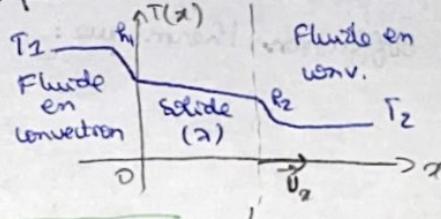
$\mu S dx \frac{dT}{dt} = -\frac{\partial \vec{J}^{cd}}{\partial x} dx S + h(T_F - T(x,t)) 2\pi r dx$

$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\mu c} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2h}{\mu c r} [T_F - T(x,t)]$

Si la barre métallique est parcourue par I selon \vec{U}_3
on aura 1 terme en plus $\frac{1}{\sigma} \left(\frac{I^2}{S} \right) S dx dt$

$\text{d'où } \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\mu c} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2h}{\mu c r} [T_F - T(x,t)] + \frac{1}{\sigma \mu c} \left(\frac{I}{S} \right)^2$

5- Transfert thermique entre 2 fluides à travers une paroi solide:



$R_{th} = \frac{1}{h_1 S} + \frac{1}{h_2 S} + \frac{L}{\kappa S}$

Conductant thermique: ϕ suit macroscopique

Approche microscopique: interraction des e- libres
↳ de type diffusif: temps de transmission $\propto L^2 \Rightarrow$ la diffusion s'accélère avec la distance.

Convection th.: mvt macro (radiateur)

↳ naturelle: fluide avec grad de T^{sp} \Rightarrow spontanément

↳ forcée: échangeurs thermiques: 2 fluides à $T^{sp} \neq m\beta$ en mvt forcé, contact assuré par une plaque qui assure le transfert thermique de type conductif \Rightarrow couplage conducto-convection

Rayonnement thermique: Les corps chauffés \Rightarrow rayonnement électromagnétique

Éléments de thermodynamique statistique :

$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Distance intermoléculaire: $a \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
 eau solide
 eau vapeur: $a \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

Mvt moléculaires:
 → Agitation thermique: déplac. d'1 molécule: $q/q \approx 5 \cdot 10 \mu\text{m}$
 ↗ aléatoire
 → Libre parcours moyen: distance parcourue par 1 molécule entre 2 chocs avec d'autres molécules identiques

atmosphère
 $\sigma = \sqrt{\tau d^2}$

$$n: \text{nbre de molécules / unité de volume}$$

$$nRT = 1 \Rightarrow \lambda = \frac{1}{n\pi} \quad m = a^{-3}$$

$$\lambda = \frac{a^3}{\pi d^2} \approx a \left(\frac{a}{d}\right)^2 \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$$

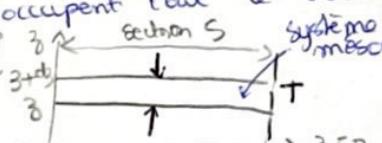
Liquide: λ est du m³ que a
 gaz: $\lambda \gg 100a$

Thermo statistique:

- Échelle macro: macro-état: param. d'état T, P, V
 - Échelle méso: localement TIP, SU, SH, SS
 - micro: micro-état: position / vitesse des particules
 - f^o d'onde de chaque particule
 - très grand nbre de micro-états invariants au cours du temps
- Équilibre: système ds un macro-état invariant au cours du temps
- très grand nbre de micro-états compatibles avec les paramètres d'état
 - P la proba d'avoir un micro-état a pour un macro-état donné $\sum P_a = 1$
 - Soit E une grande macro. énergie du système ds le micro-état a
 - Moy. temporelle $\langle E \rangle = \sum_a E_a P_a$, Var(E) = $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$
 - Moy. temporelle $\langle E \rangle = \sqrt{\text{var}(E)}$ étant quadratique moyen
 - État-type $\sigma_E = \sqrt{\text{var}(E)} - \text{variance}$

Facteur de Boltzmann:

Modèle de l'atmosphère isotherme: Hyp: T uniforme. Eau thermodynamique local. Les molécules de gaz occupent tout le volume. air = gaz parfait. g^o uniforme



Fluide compressible

$$P(z) dV = \frac{\mu dV}{M} RT \Rightarrow \mu(z) = \frac{M}{RT} P(z)$$

$$\text{équilibre: } -S d_3 \mu(z) g + P(z)S - P(z+ds)S = 0$$

$$\text{i.e. } -S d_3 \mu(z) g - \frac{dp}{dz} S d_3 = 0$$

donc $\frac{dp}{dz} = -\mu(z)g = -\frac{Mg}{RT} P(z) \Rightarrow P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT} z\right) = P_0 e^{-H}$
 masse d'1 particule

Interprétation probabiliste:
 $P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT} z\right) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$

$H = \frac{k_B T}{mg}$ facteur de Boltzmann

L^o de de Boltzmann

Interprétation statistique:
 On a loi des EP: $P(z) S dz = dN(z) k_B T$ Ep(z) d'1 particule

donc $dN(z) = dN(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$ Ec d'agitation thermique

La proba dp_z d'avoir 1 particule d'Ep = mgz est d au fait de B.

$dp_z = \frac{dN(z)}{N_{\text{tot}}} \propto \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz$

↑ peoids de B.

les niveaux d'E les plus populés sont ceux de basse énergie

Influence de la T^o:

$$dN(z) = \frac{N_{\text{tot}}(0)S}{H} e^{-\frac{H}{H}} dz \quad \text{avec } H = \frac{k_B T}{mg}$$

$$N_{\text{total}} = \int_0^H \frac{N_{\text{tot}}(0)S}{H} e^{-\frac{H}{H}} dz = \frac{N_{\text{tot}}(0)S}{H} \left(1 - e^{-\frac{H}{H}}\right) \times H$$

$$dp_z = \frac{dN(z)}{N_{\text{tot}}} = \frac{1}{H(1 - e^{-\frac{H}{H}})} e^{-\frac{H}{H}} dz$$

Densité partielle: $\frac{dN(z)}{dz} = \frac{N_{\text{tot}} dp_z}{S dz} = \frac{N_{\text{tot}}}{HS(1 - e^{-\frac{H}{H}})} e^{-\frac{H}{H}}$

Si $T \gg T_0 \Rightarrow H \gg R \Rightarrow k_B T \gg mgH \quad \frac{dN(z)}{dz} \approx \frac{N_{\text{tot}}}{HS} \quad \text{molécules se répartissent uniformément}$

Si $T \ll T_0 \Rightarrow H \ll R \Rightarrow k_B T \ll mgH \quad \frac{dN(z)}{dz} \approx \frac{N_{\text{tot}}}{HS} e^{-\frac{H}{H}} \quad \text{les molécules se tassent ds le fond du récipient}$

Ep moyenne:

$$H \ll R: \quad dp_z = \frac{dN(z)}{N_{\text{tot}}} = \frac{e^{-\frac{H}{H}} dz}{H(1 - e^{-\frac{H}{H}})}$$

$$\langle E_p \rangle = \int_0^H mgz dp_z = \frac{mg}{H(1 - e^{-\frac{H}{H}})} \int_0^H z e^{-\frac{H}{H}} dz$$

Si $R \rightarrow +\infty$ (atmosphère) $\langle E_p \rangle = \int_0^{+\infty} mgz dp_z = \frac{mg}{H} H^2 = mgH = k_B T$

Principe de Boltzmann pour une particule indépendante

à l'équ. avec un thermostat:

Hyp: Sys. thermo. à l'équilibre thermique

Système constitué de particules indépendantes

Partic. micro. dont l'énergie est quantifiée ($E_1 < E_2 < \dots$)

Loi de Boltzmann:

Dans un système à l'équ. th. avec un thermostat de température T , la prob. pour une particule micro. indép. d'être ds un état quantique d'énergie E_i est d'acq. fact. de Boltzmann:

$$\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

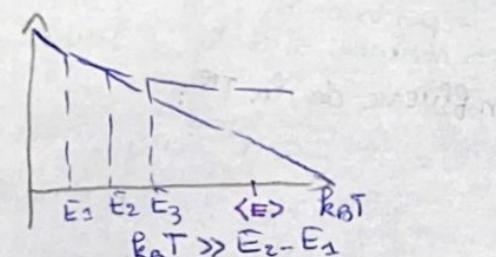
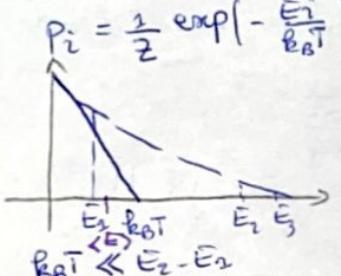
Systèmes à spectre discret d'énergie:

Prob. d'occupation d'un état quantique donné par 1 particule donnée:

$$p_i = A \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

or $\sum_i p_i = 1$ donc $A = \frac{1}{Z}$ avec $Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$ fct de partition

$$\text{donc } p_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$



population d'un état quantique: $\langle N_i \rangle = N p_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$

$$\frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N_1 \rangle} = \frac{p_2}{p_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)$$

si $k_B T \ll E_2 - E_1$: la pop de l'état de plus haute E est négligeable devant la pop du niveau le plus bas

si $k_B T \approx E_2 - E_1$: les pop sont en ordres de grand.

la pop de + basse E étant la + grande.

si $k_B T \gg E_2 - E_1$: les pop des 2 états sont presque identiques

Énergie moyenne:

$$\langle E_{\text{partic}} \rangle = \sum_i E_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{pour 1 particule})$$

E moy. du système: $E_{\text{sys}} = \sum_{n=1}^N E_{\text{partic}} \Rightarrow \langle E_{\text{sys}} \rangle = N \langle E_{\text{partic}} \rangle$

$$\hookrightarrow \frac{\sigma(E_{\text{sys}})}{\langle E_{\text{sys}} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{\sigma(E_{\text{partic}})}{\langle E_{\text{partic}} \rangle}$$

la fluctuation relative de l'E du sys régénère lorsque la taille du sys. augmente

En thermo $U = \langle E_{\text{sys}} \rangle \approx E_{\text{sys}}$

Système à 2 niveaux d'E non dégénérés:

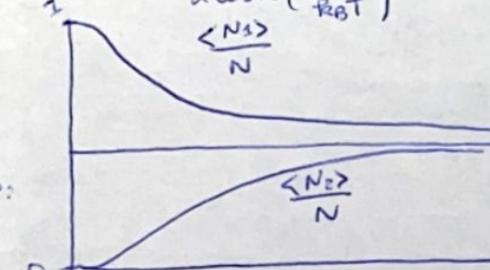
$$\Rightarrow p_1 = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad p_2 = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{-E}{k_B T}\right)$$

$$Z = \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = 2 \cosh\left(\frac{E}{k_B T}\right)$$

$$\langle N_1 \rangle = N \frac{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{E}{k_B T}\right)} \quad \langle N_2 \rangle = N \frac{\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{E}{k_B T}\right)}$$

$$k_B T \ll E \Rightarrow \langle N_1 \rangle \approx N$$

$$k_B T \gg E \Rightarrow \langle N_1 \rangle \approx \langle N_2 \rangle \approx \frac{N}{2} \quad \langle N_1 \rangle > \langle N_2 \rangle$$



$$\Rightarrow \langle E_{\text{partic}} \rangle = E_1 p_1 + E_2 p_2 = E \cdot \frac{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} = -E \tanh\left(\frac{E}{k_B T}\right)$$

$$\langle E_{\text{sys}} \rangle = -E N \tanh\left(\frac{E}{k_B T}\right)$$

$$\langle E_{\text{sys}} \rangle < 0 \quad (\text{car } \langle N_1 \rangle > \langle N_2 \rangle)$$

$\langle E_{\text{sys}} \rangle \rightarrow 0$ avec T

$\langle E_{\text{sys}} \rangle \rightarrow -NE$ $T \rightarrow 0$

$\langle E_{\text{sys}} \rangle \rightarrow 0$ $T \rightarrow \infty$

Capacité thermique:

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{d\langle E_{\text{sys}} \rangle}{dT}$$

$$\hookrightarrow C = \frac{E^2 N}{k_B T^2} \left(1 - \tanh^2\left(\frac{E}{k_B T}\right)\right)$$

C $\rightarrow 0$ quand T $\rightarrow 0$

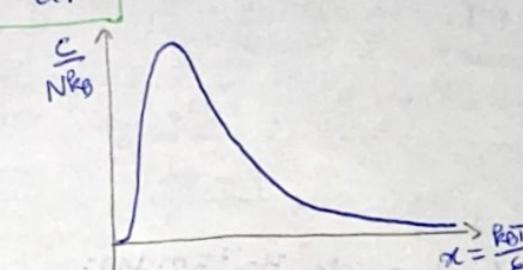
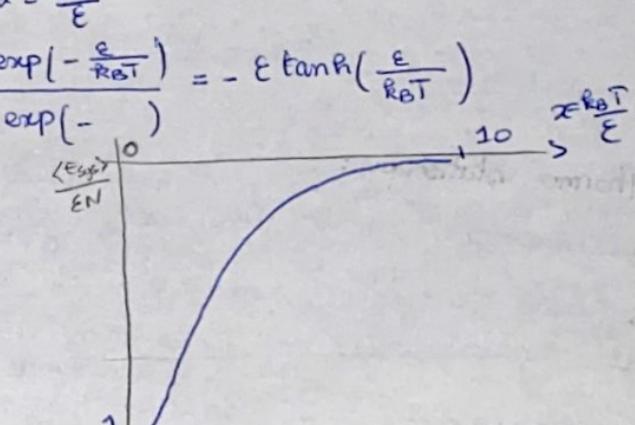
(max pour $k_B T \approx E$)

C $\rightarrow \infty$ quand T $\rightarrow \infty$

Fluctuations de l'E:

$$\text{Var}(E_{\text{sys}}) = (k_B T)^2$$

fluctuation dissipation



R. de fluctuation-dissipation

Capacités thermiques classiques des gaz et des solides

Distribution des vitesses de Maxwell - Boltzmann:

Soit un GP formé de particules ponctuelles enfermées dans un récipient en contact avec un thermostat de température T .

La probabilité pour que la vitesse soit entre v et $v+dv$ est :

$$d^3P = A^3 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z = A^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$$

$$= A^3 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$$

$$= f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2) dv_x dv_y dv_z$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}}$$

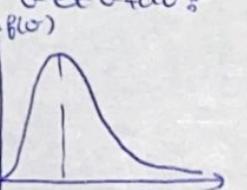
$$1 = A^3 \left(\frac{\pi k_B T}{m}\right)^{3/2} \Rightarrow A = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}$$

$$\hookrightarrow dP^3 = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$$

La probabilité d'avoir 1 particule de vitesse moyenne v entre v et $v+dv$:

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin v dv dv \quad \text{et} \quad dv = \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv \times \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \times 4\pi$$

$$= f(v) dv$$



Equipartition de l'énergie:

$$\langle \frac{1}{2} mv_x^2 \rangle = A \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} mv_x^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x = A \times \frac{m}{2} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\langle \frac{1}{2} mv^2 \rangle = \langle \frac{1}{2} mv_x^2 \rangle + \langle \frac{1}{2} mv_y^2 \rangle + \langle \frac{1}{2} mv_z^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\text{vite. quadratique moyenne: } \bar{v}^2 = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{m} k_B T} \approx 510 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\text{vite. la plus probable: } v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{m\pi}}$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \times \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Théorème d'équipartition de l'énergie: $E = \frac{1}{2} k_B T + E_{\text{autres}}(y, z, \dots)$

$\frac{1}{2} k_B T$ pour 1 degr. de liberté quadratique $dP = C \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$

Capacité th. des gaz parfaits classiques:

$$\text{Gaz p. monoatomique: } E_{\text{part.}} = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\hookrightarrow \langle E_{\text{part.}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \langle E_{\text{sys}} \rangle = N \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} N R$$

$$(r = \frac{dU}{dT} = \frac{d\langle E_{\text{sys}} \rangle}{dT}) = \frac{3}{2} N R$$

Gaz diatomique:

$$E_{\text{molécule}} = \frac{1}{2} (m_A + m_B) (v_A^2 + v_B^2 + v_C^2) + C \theta^2 + D \varphi^2 \Rightarrow C_V = \frac{5}{2} R$$

Limites de la quantification classique:

> Soit ΔE l'écart entre 2 niveaux d'énergie

→ Si $T \gg \frac{\Delta E}{k_B}$ on ignore la quant. de l'E et on applique le théorème d'équipartition de l'E

→ Si $T \ll \frac{\Delta E}{k_B}$: mvt gelé à cette temp., il ne contribue pas à la capacité thermique.

Capacité th. des solides classiques:

$$(V, m = 6 \cdot \frac{1}{2} R = 3R = 24,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \text{ Loi de Dulong et Petit}$$

Modèle d'Einstein:

✓ 1 atome \hookrightarrow 3 oscillateurs harmoniques à 1 dim de fréq. f

✓ f identique pour tous les atomes

✓ Solide à N atomes \hookrightarrow $3N$ osc. harmo. identiques indépendants

✓ Solide en équ. th. avec un thermostat de température T

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$$

$$P_n = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \frac{n h\nu}{k_B T} e^{-\frac{n h\nu}{k_B T}} = \frac{\exp(-\frac{n h\nu}{k_B T})}{1 - \exp(-\frac{n h\nu}{k_B T})}$$

$$\langle E_{\text{oscill.}} \rangle = \frac{1}{2} \sum_n E_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \frac{1}{2} \sum_n E_n \exp(-\beta E_n) = -\frac{1}{2} \frac{dz}{d\beta}$$

$$= -2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \times \frac{-2 \cosh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{4 \sinh^2\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)} \times \frac{h\nu}{2} = \frac{h\nu}{2} \frac{\cosh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{\sinh^2\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}$$

Energie interne moléculaire:

$$U_m = 3Na \langle E_{\text{oscill.}} \rangle = 3Na \cdot \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{\cosh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{\sinh^2\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}$$

$$\text{param.} \alpha = \frac{h\nu}{k_B T}$$

$$C = \frac{dU_m}{dT} = \frac{dU_m}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = \frac{3Na(h\nu)^2 \sinh^2\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) - \cosh^2\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{4 \sinh^3\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)} \times \frac{-2}{k_B T^2} = 3Na k_B \frac{\frac{2}{\pi^2}}{\sinh^2\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)} = \frac{3R}{\sinh^2\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}$$