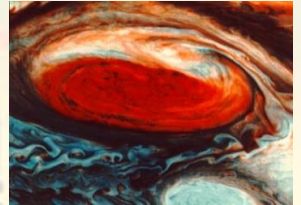


# Physique statistique Thermodynamique

*La physique statistique étudie les systèmes macroscopiques grâce aux lois des probabilités et de la statistique sur le nombre élevé de leurs particules. Elle permet d'établir leurs caractéristiques thermodynamiques.*



## I) Physique statistique

### 1) Définitions et variables

- La **matière** peut se présenter sous différents états : **solide**, **liquide**, **gazeux**, **plasma** (gaz ionisé), **mésomorphe** (cristaux liquides), **supercritique** (caractéristiques entre gaz et liquide), **condensat de Bose-Einstein** (de bosons, particules de spin entier, à des températures assez basses pour qu'elles se trouvent en grand nombre dans leur état fondamental), ...
- **Types de système** :
  - **fermé** : aucun échange de matière avec l'extérieur.
  - **ouvert** : non fermé.
  - **isolé** : aucun échange avec le milieu extérieur.
- **Particule libre** : non soumise aux interactions ni aux chocs → énergie :  $E_c = \frac{p^2}{2m}$
- **Gaz parfait (GP)** : gaz de particules libres.
- **Variables thermodynamiques** : **pression P**, **volume V**, **température T**, **nombre de moles (quantité de matière) N**. Elles décrivent un système macroscopique et peuvent être reliées par une équation d'état.

- **État microscopique accessible**

Volume d'un état microscopique : cube de côtés  $\frac{2\pi}{L}$  → **Nombre d'états** :

$$\Phi(\mathbf{E}) = \frac{1}{h^{3N}} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \int d\vec{p}_1 \int d\vec{p}_2 \dots \int d\vec{p}_N = \frac{4}{3} \frac{\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot E^{3/2}$$

pour  $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  (énergie d'une particule libre) et  $\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i = \frac{h}{2\pi} \vec{k}_i$

**Densité d'états** :  $\rho(\mathbf{E}) = \frac{d\Phi}{dE} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2}$  : (Dens)

- **Dégénérescence**  $g(\mathbf{E})$  : nombre d'occupation du niveau E pour une loi discrete.  
 $f(\mathbf{E})$  : fonction d'occupation pour une loi continue.

- **Probabilité** de l'état microscopique  $i$  :  $P_i = g(\mathbf{E}_i) \cdot e^{-\beta E_i} / Z$ ,  $\beta = 1/k_B T$

- **Fonction de partition** :  $Z = \sum g(\mathbf{E}_i) \cdot e^{-\beta E_i}$  ou en continuité  $\int \rho(\mathbf{E}) f(\mathbf{E}) d\mathbf{E}$

- **Moyenne d'une variable**  $x$  :  $\bar{x} = \frac{\sum g(\mathbf{E}_i) \cdot x_i e^{-\beta E_i}}{Z}$  ou en continuité  $\frac{\int \rho(\mathbf{E}) f(\mathbf{E}) x d\mathbf{E}}{\int \rho(\mathbf{E}) f(\mathbf{E}) d\mathbf{E}}$

- **Entropie statistique** :  $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$ , **additive (extensive)** car :

$$\sum_{i,i'} P_i P_{i'} \ln(P_i P_{i'}) = \sum_i P_i \ln P_i \cdot \sum_{i'} P_{i'} + \sum_{i'} P_{i'} \ln P_{i'} \cdot \sum_i P_i = \sum_i P_i \ln P_i + \sum_{i'} P_{i'} \ln P_{i'}$$

## 2) Formules, équations

- Système isolé. Ensemble microcanonique

Nombre d'états microscopiques accessibles :  $\Omega$ .

Tous les états accessibles en microcanonique ont même probabilité :  $P_i = 1/\Omega$

→  $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = k_B \sum_i \frac{\ln(\Omega)}{\Omega} = k_B \ln \Omega$ ,  $\Omega_{1 \text{ et } 2} = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \rightarrow S$  : **additive**

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}, \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E}, \quad \frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad : \text{(Micro.Can)}$$

- Système avec un grand réservoir (**thermostat à T=cste**). Ensemble canonique

$$P_S = \frac{\Omega_{\text{total}}(E_R = E_{\text{totale}} - E_S)}{\Omega_{\text{total}}} = A \cdot e^{-E_S/k_B T}, \quad F^o \text{ de partition : } Z = \frac{1}{A} = \sum_S e^{-E_S/k_B T}$$

$$\bar{E} = \frac{\sum_S E_S e^{-E_S/k_B T}}{\sum_S e^{-E_S/k_B T}} = - \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{\mu,V} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{\mu,V}, \quad C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V,$$

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + k_B \ln Z, \quad F = \bar{E} - TS = -k_B T \ln Z, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} : \text{(Can)}$$

$Z_{1 \text{ et } 2} = Z_1 \cdot Z_2 \rightarrow E_{1 \text{ et } 2} = E_1 + E_2$  et  $S_{1 \text{ et } 2} = S_1 + S_2$  : **E et S : additives.**

- Système **ouvert** (avec échange de particules). Ensemble grand canonique

$$\begin{cases} E_{\text{totale}} = E_{\text{Réservoir}} + E_S \\ N_{\text{totale}} = N_{\text{Réservoir}} + N_S \end{cases}, \quad P_{\text{Système}} = A_S \cdot e^{-\beta(E_S - \mu N_S)},$$

$\mathcal{Z} = \sum_S e^{-\beta(E_S - \mu N_S)} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z(N, T, V)$ , grand potentiel :  $J = -k_B T \ln \mathcal{Z}$ ,

$$\bar{N} = - \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V}, \quad \bar{E} - \mu \bar{N} = - \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\mu,V}, \quad \mu = - \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial N} \right)_{T,V}, \quad S = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu,V}$$

: **(Gd.Can)**.  $\mathcal{Z}_{1 \text{ et } 2} = \mathcal{Z}_1 \cdot \mathcal{Z}_2 \rightarrow N, E, S$  : **additives.**

- **Équilibres canoniques**  $dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 > 0$

Pour  $dV_1 = 0$  (à volume constant), si  $T_2 > T_1$ ,  $dE_1 > 0$  : « 1 » reçoit de la chaleur de « 2 », et à l'équilibre  $S = S_{\text{max}}$  et  $T_1 = T_2$ .

Pour  $dE_1 = 0$  (pas d'échange global d'énergie) ou  $T_2 = T_1$ , si  $p_2 > p_1$ ,  $dV_1 < 0$  : diminution du volume de plus faible pression.

- $n_Q = \int e^{-\beta p^2/2m} d\vec{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2/2m} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_y^2/2m} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_z^2/2m} dp_z$   
→  $n_Q = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2/2m} dx \right)^3 = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$  Pour un GP,  $n = n_Q \cdot e^{\mu/k_B T}$  : **(n<sub>Q</sub>)**

- $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ ,  $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{4a^3}}$ ,  $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (x^2 + y^2) e^{-a(x^2+y^2)} dx dy = \frac{\pi}{a^2}$   
→ Pour  $a = \beta$ , avec la loi **(MB)** ci-après et **(VPH)**, avec  $n_{\text{tq}}$  : nombre de termes quadratiques dans l'hamiltonien du système →  $\bar{E} = n_{\text{tq}}/2\beta = k_B T n_{\text{tq}}/2$  : **(tq)**

- **Distributions des particules**

- **de Maxwell – Boltzmann (MB)**

Nombre de particules de masse  $m$ , libres, ayant une vitesse telle que leurs coordonnées sont comprises entre

$v_x$  et  $v_x+dv_x$ ,  $v_y$  et  $v_y+dv_y$  et  $v_z$  et  $v_z+dv_z$  :  $dn_v = f(\vec{v}, T) \cdot dv_x dv_y dv_z$ ,

avec  $f(\vec{v}, T) = N \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/k_B T}$

Nombre de particules, de masse  $m$ , libres, ayant une vitesse comprise

entre  $v$  et  $v+dv$ ,  $dn_v = N \cdot \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \cdot 4\pi v^2 dv$  : **(B)**

→ **Vitesse la plus probable** :  $v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$  ( $\leftrightarrow$  maximum de  $f$ )

→ **Vitesse moyenne** :  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$  ( $\bar{v} = \int v dn_v / N$ )

→ **Vitesse quadratique** :  $u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$  ( $u = \sqrt{\int v^2 dn_v / N}$ )

→ **Pression cinétique** :  $P = \frac{1}{3} n_v \cdot m u^2$ ,  $PV = \frac{1}{3} M u^2$

→ **énergie cinétique moyenne de translation** :  $e_c = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T$

- **de Fermi – Dirac (FD)**

Nombre volumique,  $n$ , de fermions (particules de spin demi-entier)

d'énergie entre  $E$  et  $E + dE$  et de  $f^0$  d'occupation  $f(E)$  :  $dn_E = \frac{f(E)dE}{1+e^{-E/k_B T}}$

→ Calcul de l'**énergie de Fermi**  $E_F$  :

$dn_v = f(E) dE = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} dE \rightarrow n = 2 \int_0^{+\infty} \frac{2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE}{h^3 (1+e^{(E-E_F)/k_B T})}$

Et  $n = 2 \int_0^{E_F} f(E) dE = \frac{8\pi(2m)^{3/2}}{3h^3} E_F^{3/2} \rightarrow E_F = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{2/3}$

- **de Bose – Einstein (BE)**

Nombre volumique de bosons

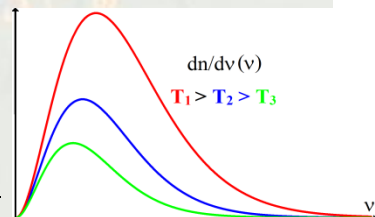
(particules de spin entier)

d'énergie entre  $E$  et  $E + dE$ , de

dégénérescence  $g(E)$  :  $dn_E = \frac{g(E)dE}{e^{-E/k_B T} - 1}$

→ Pour les photons,  $E = hv$ ,  $g(v) = \frac{8\pi v^2}{c^3}$ ,  $dn_v = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{v^3}{e^{hv/k_B T} - 1} dv$

→ **Loi de Stefan** du rayonnement de corps noir,  $\Phi = \frac{c}{4} \int_{v=0}^{+\infty} dn_v = \sigma T^4$



### 3) Applications

- **Formule de (Stirling)** :  $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot \sqrt{2\pi n} \rightarrow \ln n! \approx n \ln n - n$  pour  $n \rightarrow \infty$
- **Système de N particules ( $N_1, N_2$ ) à deux niveaux d'énergie, ( $\epsilon_1, \epsilon_2$ )**

En microcanonique :

$$E = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 = N_1 (\epsilon_1 - \epsilon_2) + N \epsilon_2, \Omega = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}, S = k_B \ln \Omega.$$

(Stirling),  $N, N_1$  et  $N - N_1$  grands  $\rightarrow S \approx k_B \cdot \left( N \ln \left( \frac{N}{N-N_1} \right) - N_1 \ln \left( \frac{N_1}{N-N_1} \right) \right)$

(Micro.Can)  $\rightarrow \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right) = \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right) \left( \frac{\partial N_1}{\partial E} \right) \approx \frac{k_B}{\epsilon_1 - \epsilon_2} (1 - \ln N_1 - 1 + \ln(N - N_1))$

$$\rightarrow N_1 / (N - N_1) = \exp(-k_B T \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_2)) \rightarrow N_1 = \frac{N}{1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \epsilon_2)}}, N_2 = \frac{N}{1 + e^{\beta(\epsilon_1 - \epsilon_2)}}$$

En canonique :

$z$ , fonction de partition d'une particule.  $Z$ , fonction de partition des N particules

$$\rightarrow z = e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2}, Z = \frac{z^N}{N!},$$

(Can.)  $\rightarrow \bar{E} = - \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} = - \frac{N}{z} \left( \frac{\partial z}{\partial \beta} \right)_{\mu, V} \rightarrow \bar{E} = N \frac{\epsilon_1 e^{-\beta \epsilon_1} + \epsilon_2 e^{-\beta \epsilon_2}}{e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2}},$

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \frac{d\beta}{dT} = N k_B \beta^2 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2}{\text{ch}^2 \left( \frac{\beta}{2} (\epsilon_2 - \epsilon_1) \right)},$$

- **Oscillateurs harmoniques** (avec 3 t.quadra.(tq) de  $\vec{p} = m\vec{v} = (mv_x, mv_y, mv_z)$ )

- **simple (à 1 tq)** :  $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$ . (tq)  $\rightarrow \bar{E} = (3 + 1) \frac{k_B T}{2} = 2 k_B T$

- **à 2 tq** ( $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k_x x^2 + \frac{1}{2} k_y y^2$ ). (tq)  $\rightarrow \bar{E} = (3 + 2) \frac{k_B T}{2} = \frac{5}{2} k_B T$

- **à 2 tq** ( $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} J_{\Delta} \Omega_{\Delta}^2$ ). (tq)  $\rightarrow \bar{E} = (3 + 2) \frac{k_B T}{2} = \frac{5}{2} k_B T$

- **à 3 tq** ( $E_x : E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kr^2$ ). (tq)  $\rightarrow \bar{E} = (3 + 3) \frac{k_B T}{2} = 3 k_B T$

- **à 6 tq** ( $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kr^2 + \frac{1}{2} J \Omega^2$ ). (tq)  $\rightarrow \bar{E} = (3 + 6) \frac{k_B T}{2} = \frac{9}{2} k_B T$

- **Adsorption par une surface d'un gaz parfait** (Cf. (Gd.Can))

$$(n_Q) \rightarrow \mu = k_B T \ln \frac{n}{n_Q}, \text{ avec } n_Q = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \text{ et } n = \frac{p}{k_B T}$$

1<sup>ère</sup> méthode :  $N_1$  sites adsorbés sur  $N_0$  possibles sur la surface avec pour chaque site une énergie de liaison de  $-\varepsilon_0 \rightarrow$  Grande fonction de partition :

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_1=0}^{N_0} \binom{N_0}{N_1} \exp\left(\frac{\mu N_1 + \varepsilon_0 N_1}{k_B T}\right) = \left(1 + \exp\left(\frac{\mu + \varepsilon_0}{k_B T}\right)\right)^{N_0} \rightarrow \bar{N} = \frac{N_0}{1 + \frac{k_B T}{p} n_Q \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)}$$

2<sup>ème</sup> méthode : Gaz adsorbé formant un gaz bidimensionnel sur la surface  $S$ .

$$\mathcal{Z}' = \frac{1}{h^2} \iint_S dx dy \iint_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T} - \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m k_B T}\right) = S \cdot 2\pi m k_B T \cdot e^{\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$$

$$Z' = \frac{Z'^{N'}}{N'!} = \frac{1}{N'!} \left(\frac{S \cdot 2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{N'} \exp\left(\frac{\varepsilon_0 N'}{k_B T}\right)$$

$$\rightarrow \mu' = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z'}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_B T \left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T} + \ln\left(\frac{S \cdot 2\pi m k_B T}{h^2 N'}\right)\right). \text{ à l'équilibre, } \mu = \mu'$$

$$\rightarrow \text{Nbe de particules adsorbées / } S : n' = \frac{N'}{S} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \frac{p}{k_B T} e^{\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$$

- **Gaz parfait classique** (Cf. (Can))

Les particules n'étant soumises à aucune interaction ni chocs, leur énergie est

$$\text{leur énergie cinétique. } \rightarrow Z = \frac{z^N}{N!} \text{ avec } z = \frac{1}{h^3} \int d\vec{r} \int \exp(-\beta p^2/2m) d\vec{p},$$

$$z = \frac{V}{h^3} \int \exp(-\beta p_x^2/2m) dp_x \int \exp(-\beta p_y^2/2m) dp_y \int \exp(-\beta p_z^2/2m) dp_z$$

$$(n_Q) \rightarrow z = V n_Q \rightarrow \mathbf{P} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial (N k_B T \ln z)}{\partial V}\right)_T = \frac{N k_B T}{V} \text{ (: } \text{éq. d'état GP)}$$

$$\rightarrow \bar{E} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V = -\left(\frac{\partial (N \ln z)}{\partial \beta}\right)_V = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T, C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B$$

- **Équation d'état d'un GP relativiste**, chaque particule :  $E \approx pc$ ,  $p = \hbar k = \hbar k/2\pi$

$$(Dens) \rho \leftrightarrow D \rightarrow D(k) dk = 2 \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V k^2}{\pi^2} dk \rightarrow D(p) = \frac{8\pi V p^2}{h^3} \rightarrow D(E) = \frac{8\pi V E^2}{h^3 c^3}$$

$$(FD) \rightarrow \bar{E} = \int_0^{+\infty} D(E) \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right)} E \cdot dE = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} E^3 \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right)} dE$$

$$(Gd.Can) \rightarrow \text{Grand potentiel : } J = -k_B T \cdot \ln \mathcal{Z} = -k_B T \cdot \sum_i \ln \left(1 + \exp\left(\frac{\mu - E_i}{k_B T}\right)\right),$$

Grand nombre de particules  $\rightarrow$  extension à la continuité :

$$J = -k_B T \int_0^{+\infty} D(E) \ln \left(1 + \exp\left(\frac{\mu - E}{k_B T}\right)\right) dE = -k_B T \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} E^2 \ln \left(1 + \exp\left(\frac{\mu - E}{k_B T}\right)\right) dE$$

$$\rightarrow \text{Par intégration par parties, } J = -\bar{E} / 3, \text{ et comme } J = -PV, \mathbf{PV} = \bar{E} / 3$$

- **Rendement d'une lampe (r)** Lumière visible :  $0,39 \mu\text{m} < \lambda < 0,78 \mu\text{m}$



$$\rightarrow \omega_1 = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1} < \omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda < \omega_2 = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$$

$$(BE) \rightarrow r = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega / \int_0^{+\infty} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega, \mathbf{r} \approx 7\% \text{ pour } T = 2500 \text{ K}$$

- **Molécules diatomiques** (de moment d'inertie  $I$ , atomes de spin  $1/2$ )

*L'opérateur carré du moment cinétique  $L^2$  a pour valeurs propres  $\hbar^2 l(l+1)$ , de dégénérescence  $2l+1$  et est présent en  $L^2/2I$  dans  $H$  (Cf. Mécanique quantique)  
 3 états  $J=1$ , sym. de spin  $\rightarrow$  associés à une  $f^\circ$  rot. antisym.  $\rightarrow l$  impair : ortho  
 1 état  $J=0$ , sym. de spin  $\rightarrow$  associé à une  $f^\circ$  rot. sym.  $\rightarrow l$  pair : para*

$$\left. \begin{aligned} z_{\text{ortho}} &= \sum_{l \text{ impair}} (2l+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)\right) \\ z_{\text{para}} &= \sum_{l \text{ pair}} (2l+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1)\right) \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{N_{\text{ortho}}}{N_{\text{para}}} = \frac{3z_{\text{ortho}}}{z_{\text{para}}}$$

$$z_{\text{rot.}} = 3z_{\text{ortho}} + z_{\text{para}}, (\text{Can}) \rightarrow \text{énergie rotationnelle / particule : } \overline{\mathbf{e}_r} = -\frac{\partial \ln z_{\text{rot.}}}{\partial \beta}$$

- **Modèle d'Ising** : chaîne de  $N$  atomes, d'énergie  $E = -K \sum_{i=1}^N s_{z,i} s_{z,i+1}$ , avec  $K > 0$  et  $s_{z,i}$  : composante suivant  $z$  du spin de l'atome  $i$  et valant  $\pm 1$ .  
 Niveau fondamental ( tous les spins égaux ) :  $E_0 = -K$ , dégénérescence :  $g_0 = 2$   
 Niveau  $n$  ( $2n$  liaisons de spins opposés) :  $E_n = -K((N-2n) - 2n) = -K(N-4n)$ ,  
 dégénérescence :  $g_n = 2 \binom{N}{2n}$ .

En microcanonique,

$$S = k_B \ln g_n. (\text{Stirling}) N, n \text{ grands} \rightarrow S \approx k_B (N \ln N + (2n-N) \ln(N-2n) - 2n \ln(2n))$$

$$(\text{Micro.Can}) \rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E_n}\right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right) \left(\frac{\partial n}{\partial E_n}\right) \approx \frac{k_B}{2K} \ln\left(\frac{N-2n}{2n}\right) \rightarrow \mathbf{n} = \frac{N}{2} \frac{1}{1 + e^{K/k_B T}}$$

En contact avec un thermostat  $T$ , la fonction de partition canonique est :

$$Z = \sum_{n=0}^{N/2} g_n \cdot e^{-\beta E_n} = e^{\beta K N} \cdot \left( (1 + e^{-2\beta K})^N + (1 - e^{-2\beta K})^N \right)$$

$$(\text{Can.}) \rightarrow \overline{E} = -KN \frac{c^{N-1}s + s^{N-1}c}{c^N + s^N}, \text{ avec } c = \text{ch}(\beta K) \text{ et } s = \text{sh}(\beta K)$$

$$\text{Comme } E_n = -K(N-4n), \bar{n} = \frac{N}{4} + \frac{\overline{E}}{4K}, \bar{n} = \frac{Ne^{-\beta K}}{4c} \frac{1-t^{N-1}}{1+t^N}, \text{ avec } t = \text{th}(\beta K) = s/c$$

CASTILLA

## II) Thermodynamique

### 1) Définitions et variables

- **Rappel des variables thermodynamiques : P, V, T, N**
- Une **fonction d'état, f**, ne dépend que de l'état du système et est définie par une **différentielle totale exacte**  $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$  qui vérifie donc  $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)_z$ ,  $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}\right)_y$  et  $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}\right)_x$  : (FE)
- **Chaleur Q** : transfert d'énergie thermique vers un système (en joules)  
**Travail W**, fourni au système
  - $Q > 0 \rightarrow$  chaleur reçue par le système,  $Q < 0 \rightarrow$  fournie par le système
  - $W > 0 \rightarrow$  travail reçu par le système,  $W < 0 \rightarrow$  fourni par le système
- **Capacité thermique** à V cste :  $C_V = nc_V = mc_{V,m}$ , à P cste :  $C_P = nc_P = mc_{P,m}$
- **Chaleur latente de variation de volume : l**, de pression : **h**.
- **Énergie interne** d'un système :  $U = E_{\text{totale}} - E_c - E_p$ , **enthalpie H = U + PV**
- **Grandeurs extensives (U, P, V, H, F, G, S, h)** : doublent si le système double
- **Grandeurs intensives (T, ρ, C\_V, C\_P, l)** : rapport de deux variables extensives
- **Types de transformation...**
  - **infinitésimale** : d'une durée infime en rapport à l'évolution du système
  - **isotherme** : à T = cste, **monotherme** : telle que  $T_{\text{initiale}} = T_{\text{finale}}$
  - **isentropique** : à S cste, **isobare** : à P = cste, **isochore** : à V = cste.
  - **adiabatique** : pas de chaleur échangée :  $Q = 0$ .
  - **réversible** : succession d'équilibres pouvant être réalisés en sens inverse
- **Énergies libres** :  $F = U - TS$ ,  $G = H - TS = U + PV - TS$  : (EL)
- **Travaux** :
  - dû à la pression d'un fluide extérieur,  $W = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV$
  - d'un fil tendu par une force ext. de traction  $\vec{T}$ ,  $W = \int_1^2 \vec{T} d\vec{l}$
  - de la surface  $\Sigma$  d'un liquide de tension surfacique A,  $W = \int_1^2 A d\Sigma$
  - sur un milieu magnétique,  $W = \int_1^2 \vec{H} d\vec{B}$
  - d'une pile de fem e et de charge q,  $W = \int_1^2 e dq$



## 2) Formules, équations Pour un système « Sys » :

- **1<sup>er</sup> principe (1P)** :  $U = W + Q$ , **énergie interne** de Sys ( $E_{\text{totale}} = E_c + E_p + U$ ), est une **fonction d'état** et  $dU = \delta Q + \delta W$  est donc une différentielle totale exacte (contrairement à  $\delta Q$  et à  $\delta W$  : le travail et la chaleur dépendent du chemin pris par Sys lors de son évolution). Si Sys est isolé,  $\Delta U = 0$ .  
P et V ne dépendent eux-mêmes que de l'état de Sys  $\rightarrow H = U + PV$ , **enthalpie** de Sys, est également une **fonction d'état**.

- **2<sup>ème</sup> principe (2P)** : Pour Sys fermé, il existe une **fonction d'état, S : entropie** de Sys, extensive et non conservative :  $\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{produite}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{produite}}$   
-  $S_{\text{échangée}} = 0$  pour une transformation **adiabatique**,  $S_{\text{échangée}} > 0$  pour une chaleur reçue par Sys et  $S_{\text{échangée}} < 0$  pour une chaleur fournie par Sys.  
-  $S_{\text{produite}} = 0$  pour une transformation **réversible**,  $S_{\text{produite}} > 0$  sinon.  
 $\rightarrow$  Une transformation est **adiabatique réversible**  $\Rightarrow$  elle est **isentropique**.

Relation de Boltzmann :  $S = k_B \ln \Omega$ , qui est maximale à l'équilibre du système.

- **3<sup>ème</sup> principe** : Pour un corps pur,  $\lim_{T \rightarrow 0 K} S = 0$  ( $\Omega \rightarrow 1$  état microscopique)

- Pour une **transformation infinitésimale**,

$$\delta Q = C_V dT + l dV = C_P dT + h dP = \lambda dP + \mu dV : (\delta Q)$$

Pour un système soumis à une pression extérieure P :

$$dU = C_V dT + (l - P) dV : (E1) \quad \text{et} \quad dH = C_P dT + (h + V) dP : (E2)$$

$$\text{Pour une transformation réversible, } dS = C_V \frac{dT}{T} + l \frac{dV}{T} = C_P \frac{dT}{T} + h \frac{dP}{T} : (E3)$$

(2P)  $\rightarrow$  on peut utiliser (E3) intégrée entre deux états pour toute transformation.

- **Énergies libres** : -  $dF = dU - d(TS) + \sum \mu_i dn_i = -PdV - SdT + \sum \mu_i dn_i$   
-  $dG = dU + d(PV) - d(TS) + \sum \mu_i dn_i = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$   
 **$dF < 0$ ,  $dG < 0$  et équilibre lorsque  $dF = 0$ ,  $dG = 0$  : minimum de F, G : (EG)**  
 $G = \sum \mu_i n_i$ ,  $F = -PV + \sum \mu_i n_i$ ,  $H = TS + \sum \mu_i n_i$ ,  $U = TS - PV + \sum \mu_i n_i$   
**Potentiel chimique** de l'espèce i :  $\mu_i(P, T) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i$

avec l'**activité**  $a_{...} = P/P_0$  (GP), = 1 (liquide ou solide pur), =  $\frac{c_i}{c_0}$  (soluté).

Relations de **Gibbs-Helmoltz** :  $U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ ,  $H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left( \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P$

**Relation de Gibbs-Duhem** :  $\sum \mu_i dn_i = 0$ , de **Maxwell** :  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$

- **Relations de Clapeyron** : (FE), (E1) et (E3)  $\rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(1-P)}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial\left(\frac{C_V}{T}\right)}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial 1}{\partial T}\right)_V \end{cases}$   
 $\rightarrow \ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$  : (Cla1)

Également, (FE), (E2) et (E3)  $\rightarrow \mathbf{h} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$  : (Cla2)

$$\left. \begin{aligned} dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \\ dy &= \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \end{aligned} \right\} \Rightarrow dx = \left(\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right) dz + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \text{ et } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1, \mathbf{h} = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

- **Relation de Mayer** :

$$(\delta Q) \rightarrow C_V dT + \ell dV = C_P dT + h dP \text{ et } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\rightarrow \left(C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right) dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + h dP \rightarrow \text{on retrouve } h = l \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\text{et } C_P - C_V = l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ avec (Cla1)} \rightarrow \mathbf{C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} : \text{(Mayer)}$$

- **Coefficients thermoélastiques**

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \alpha = P \beta \chi_T$$

- **Formule de Clapeyron**

Changement d'état 1  $\rightarrow$  2, T : température constante lors du ch<sup>t</sup> d'état,

$V_{m,1}, V_{m,2}$  et  $s_1, s_2$ , volumes et entropies massiques de chacune des phases.

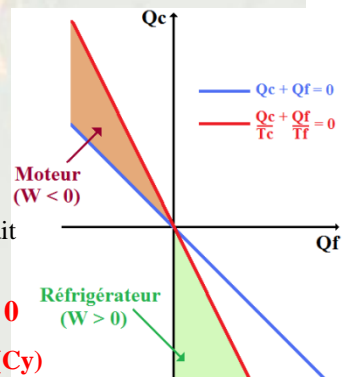
à l'équilibre lors du ch<sup>t</sup> d'état,  $V_{m,1} dP - s_1 dT + \mu_1 dn_1 = V_{m,2} dP - s_2 dT + \mu_2 dn_2$

$\mu_1 dn_1 = \mu_2 dn_2 \rightarrow$  chaleur latente massique de 1  $\rightarrow$  2 :  $\mathbf{L_{1 \rightarrow 2} = T (V_{m,2} - V_{m,1}) \frac{dP}{dT}}$

- **Cycles**

- Théorème de Kelvin : il n'existe pas de moteurs cycliques monothermes.
- Théorème de Clausius : aucun système décrivant une évolution cyclique ne peut réaliser un transfert thermique parfait d'une source froide à une source chaude.

- Inégalité de Clausius : (2P)  $\rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$
- (1P)  $\rightarrow \Delta_{\text{Cycle}} U = 0 \rightarrow \mathbf{W = -Q_c - Q_f} : \text{(Cy)}$



- **Gaz Parfait (GP)**

Équation d'état :  $PV = nRT = Nk_B T$  : (GP), avec  $n$  : nombre de moles,  $N$  : nombre de molécules du gaz,  $R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ SI}$ ,  $\mathcal{N}_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ .

(GP)  $\rightarrow \ell = P$ ,  $h = -V$  et (E1), (E2)  $\rightarrow dU = C_V dT$ ,  $dH = C_P dT$

$\rightarrow$  1<sup>ère</sup> loi de Joule :  $dU = C_V dT$ . 2<sup>ème</sup> loi de Joule :  $dH = C_P dT$  : (Joule)

$\rightarrow \delta Q = C_V dT + PdV = C_P dT - VdP$

(E3)  $\rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$

$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = C_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$  : (SGP)

(Mayer)  $\rightarrow C_P - C_V = nR$  et  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} \rightarrow C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ ,  $C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$

GP monoatomique :  $\gamma = \frac{5}{3}$ ,  $C_V = \frac{3}{2}$ ,  $C_P = \frac{5}{2}$ ; diatomique  $\gamma = \frac{7}{5}$ ,  $C_V = \frac{5}{2}$ ,  $C_P = \frac{7}{2}$

Transformation adiabatique réversible :

$Q = 0$ ,  $\Delta U = mC_V(T_2 - T_1) = \frac{\Delta(PV)}{\gamma-1} = W$ ,  $\Delta S = 0$ .

$VdP + \gamma PdV = 0 \rightarrow PV^\gamma = \text{cste}$ ,  $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$ ,  $P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cste}$  : (Laplace)

Transformation isotherme : (Joule)  $\rightarrow \Delta U = \Delta H = 0 \rightarrow W = -Q = nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

(SGP)  $\rightarrow$  Si réversible,  $\Delta S = S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_0} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$  et si irréversible :

$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ ,  $S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_0} = -\frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T_0}$ ,  $S_{\text{produite}} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - \frac{Q}{T_0}$

Coefficients thermoélastiques :  $\alpha = \frac{1}{T}$ ,  $\beta = \frac{1}{T}$ ,  $\chi_T = \frac{1}{P}$

- **Gaz (« réel ») de Van der Waals**

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

avec  $n$  : nombre de moles,  $b$  : covolume,  $a/V^2$  : pression interne

(Cla1)  $\rightarrow l = RT/(V - b) = P + a/V^2$  et  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow C_V$  ne dépend que de  $T$ .

(E1)  $\rightarrow dU = C_V dT + a \frac{dV}{V^2} \rightarrow U(T, V) = U(T_0, V_0) + C_V T - \frac{a}{V}$

(Cla2)  $\rightarrow h = -(RT/P)(1 + a/PV^2)$  et  $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{2a}{RT^2} \rightarrow C_P(P, T) = C(T) + \frac{2aP}{RT^2}$ .

(E2)  $\rightarrow dH = C(T) dT + a \frac{dV}{V^2} \rightarrow H(T, P) = H(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C(T) dT + bP - \frac{2aP}{RT}$

(E3)  $\rightarrow dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b} \rightarrow S(T, V) = S(T_0, V_0) + C_V \ln T + R \ln(V - b)$ .

Isentropique :  $T \cdot (V - b)^{R/C_V} = \text{cste}$ , soit :  $(P + a/V^2) \cdot (V - b)^{1+R/C_V} = \text{cste}$ .

### 3) Applications

- **Évolution polytropique d'un GP** : Pour  $\lambda = \text{cste}$ ,  $\delta Q = \lambda \delta W$ .

$$(1P) \rightarrow dU = (1 + \lambda)\delta W = -(1 + \lambda)PdV = n c_v dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT = \frac{PdV + VdP}{\gamma - 1}$$

$$\rightarrow (\gamma\lambda + \gamma - \lambda) \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow \mathbf{PV^{\gamma\lambda + \gamma - \lambda} = \text{cste.}}$$

Évolution adiabatique :  $\lambda = 0 \rightarrow \mathbf{PV^\gamma = \text{cste}}$ , isotherme :  $\lambda = -1 \rightarrow \mathbf{PV = \text{cste}}$

- **2 solides ( $\rightarrow P, V \text{ cstes}$ ) isolés et en contact**

$$(1P) \rightarrow \Delta U_1 = m_1 c_1 (T_f - T_1), \Delta U_2 = m_2 c_2 (T_f - T_2)$$

$$(2P) \rightarrow \Delta S_1 = m_1 c_1 \ln(T_f / T_1), \Delta S_2 = m_2 c_2 \ln(T_f / T_2)$$

$$\text{Système isolé} \rightarrow \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

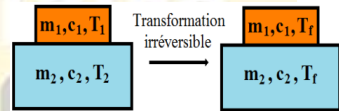
$$\rightarrow \mathbf{T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}}$$

$\rightarrow$  on vérifie que  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S_{\text{produite}} > 0$

Si le solide 2 est un grand réservoir – thermostat à  $T_2 \rightarrow T_f = T_2$

$$\rightarrow \Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{produite}} = m_1 c_1 \ln(T_2 / T_1) \text{ et } S_{\text{échangée}} = \frac{Q_1}{T_2} = \frac{m_1 c_1 (T_2 - T_1)}{T_2}$$

$$\rightarrow \mathbf{S_{\text{produite}} = m_1 c_1 \left( \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) - 1 + \frac{T_1}{T_2} \right) > 0.}$$

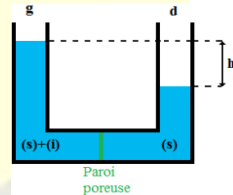


- **Soluté (i) dans un solvant (s) de volume molaire V. (EG)** :

Équilibre de (s) à travers la paroi après avoir versé (i) à g :

$$\mu^0(T) + \int_{P_0}^{P_d} V dP + RT \ln x_{s,g} = \mu^0(T) + \int_{P_0}^{P_d} V dP + RT \ln x_{s,d}$$

$$\rightarrow \int_{P_g}^{P_d} V dP = RT \ln x_{s,g} \rightarrow \mathbf{h \approx \frac{RT}{\rho g V} \frac{n_{i,g}}{n_{i,g} + n_{s,g}} \approx \frac{RT}{\rho g V} C_{i,g}}$$



- **Fil élastique de force de traction  $F(L, T) = F_0 + \rho(L - L_0) + \sigma(T - T_0)$**

$$(1P) \text{ pour une transformation élémentaire} \rightarrow dU = C_L dT + (h + F) dL,$$

$$(2P) \text{ pour une transformation élémentaire réversible} \rightarrow dS = C_L \frac{dT}{T} + h \frac{dL}{T}$$

$$(FE) \rightarrow \begin{cases} \frac{\partial C_L}{\partial L} = \frac{\partial(h + F)}{\partial T} \\ \frac{\partial(C_L/T)}{\partial L} = \frac{\partial(h/T)}{\partial T} \end{cases} \rightarrow h = -\sigma T \rightarrow S = S_0 + C_L \ln \frac{T}{T_0} - \sigma(L - L_0),$$

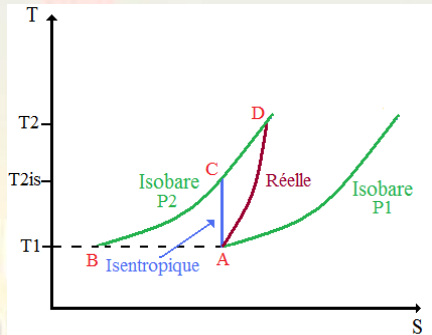
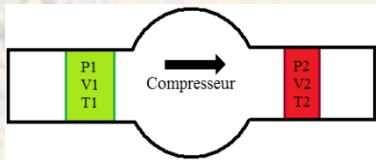
$$U = U_0 + C_L(T - T_0) + (F_0 - \sigma T_0)(L - L_0) + \rho(L - L_0)^2 / 2$$

(EL)  $\rightarrow F = U - TS$ , lors d'une transformation monotherme ( $T_{\text{initiale}} = T_{\text{finale}} = T$ ), l'énergie potentielle correspond donc à celle d'un ressort de raideur  $\rho$  et de

$$\text{longueur à l'équilibre, } \mathbf{L_{\text{éq}} = L_0 - \frac{F_0}{\rho} - \sigma \frac{T - T_0}{\rho}}$$

- **Compresseur de GP (d'après ENSI)**

Travail fourni par le moteur à l'air (considéré GP) :  $W'$ , chaleur échangée avec l'extérieur  $Q$ ,  $c_v$ ,  $c_p$  : capacités massiques,  $r$  : constante massique de GP.



Entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$  tels que :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W' + Q + P_2 V_2 - P_1 V_1, \text{ soit } \Delta H = c_p(T_2 - T_1) = W' + Q.$$

Pour une transf<sup>o</sup> élémentaire,  $\delta Q = TdS - T\delta S_{\text{produite}} = c_p dT - VdP - T\delta S_{\text{produite}}$

(Joule)  $\rightarrow dH = c_p dT = \delta Q + \delta W' = c_p dT - VdP + \delta W' - T\delta S_{\text{produite}}$

$$\rightarrow W' = \int_1^2 VdP + \int_1^2 T\delta S_{\text{produite}} \quad (\int_1^2 VdP \text{ représentant le travail utile}).$$

Rendement du travail utile adiabatique-réversible / réel :  $\eta = W'_{\text{adia-rév}} / W'_{\text{réel}}$

(Laplace)  $\rightarrow \eta = c_p(T_{2-\text{Laplace}} - T_1) / c_p(T_2 - T_1) = ((P_2/P_1)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1) T_1 / (T_2 - T_1)$

Sur le diagramme (T, S)

(SGP) pour une transformation isobare  $\rightarrow T = T_0 \exp((S - S_0)/C_p)$

$\Delta H_{AB} = 0$  ((AB) : isotherme  $T_1$ ). Transf<sup>o</sup> réelle adiabatique de A à D  $\rightarrow Q = 0$ ,

$$\rightarrow W'_{\text{réel}} = \Delta H_{AD} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BD} = \Delta H_{BD} = \int_B^D TdS \text{ ((BD) : isobare } P_2), \text{ et}$$

$$\rightarrow W'_{\text{adia-rév}} = \Delta H_{AC} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} = \Delta H_{BC} = \int_B^C TdS \text{ ((BC) : isobare } P_2).$$

Avec un refroidissement intermédiaire isobare réversible :

$$(P_1, T_1) \xrightarrow{\text{Isentropique, } W_1'} (P_1', T_1') \xrightarrow{\text{Isobare, } W_2'} (P_1', T_1) \xrightarrow{\text{Isentropique, } W_3'} (P_2, T_2)$$

$$x_1 = P_1' / P_1, x_2 = P_2 / P_1', \text{ (Laplace) } \rightarrow T_1' = T_1 x_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, T_2 = T_1 x_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Transformation 2 réversible  $\rightarrow W_2' = \int_1^{1'} VdP$  et isobare  $\rightarrow W_2' = 0$ .

$$W_1' = c_p(T_1' - T_1) = \frac{\gamma}{\gamma-1} T_1 (x_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1), W_3' = c_p(T_1 - T_2) = \frac{\gamma}{\gamma-1} T_1 (x_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1)$$

Travail utile total :  $W' = \frac{\gamma}{\gamma-1} T_1 (x_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} + a^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} x_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 2)$ , avec  $a = P_2/P_1 = \text{cste}$

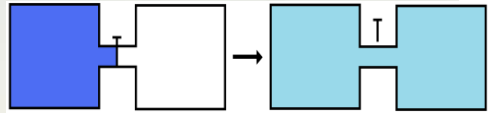
$$\rightarrow W'_{\text{min}} = \frac{2\gamma}{\gamma-1} T_1 \left( a^{\frac{\gamma-1}{2\gamma}} - 1 \right) < \frac{\gamma}{\gamma-1} T_1 \left( x_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) = W'_{\text{utile sans intermédiaire}}$$

- **Détente de Joule – Gay-Lussac :**

$W = Q = 0, (1P) \rightarrow \Delta U = 0.$

Pour un GP, (Joule)  $\rightarrow T = \text{cste},$

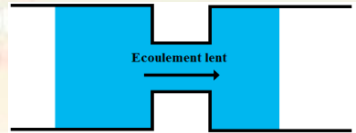
$\Delta S = S_{\text{produite}} = nR \cdot \ln(V_f/V_i) > 0$



- **Détente de Joule – Kelvin :**

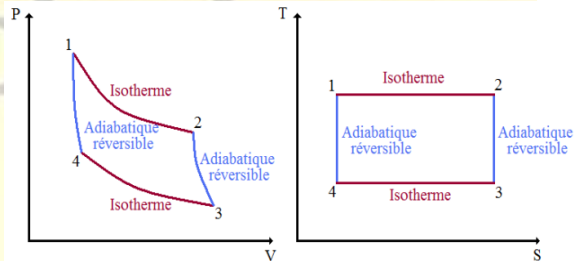
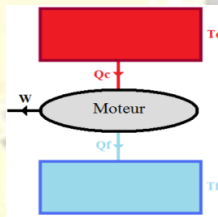
$Q = 0, (1P) \rightarrow \Delta H = 0$

Pour un GP, (Joule)  $\rightarrow T = \text{cste}$



- **Machines dithermes**

- **Moteur - Carnot**



GP avec  $T_c = T_1 = T_2, T_f = T_3 = T_4, Q_c > 0$  (chaleur reçue),  $W < 0$  (travail fourni)

(23) et (41) adiabatiques  $\rightarrow Q_{23} = Q_{41} = 0. (Cy) \rightarrow W = -Q_c - Q_f$

$(\delta Q) \rightarrow Q_c = Q_{12} = nRT_c \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}, Q_f = Q_{34} = nRT_f \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}$

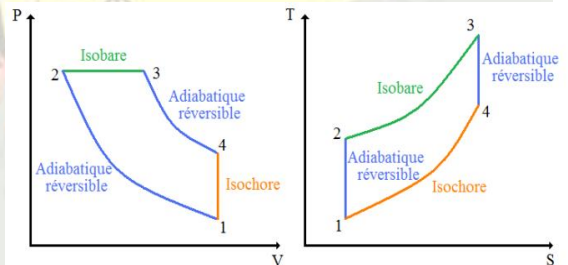
$(Laplace) \rightarrow \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_f}{T_c}, \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_c}{T_f} \rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{V_4}{V_3} = 0 \rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$

$\rightarrow$  Rendement :  $\eta_{\text{Carnot}} = \frac{-W}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$

- **Moteur - Diesel**

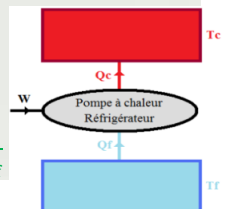
On obtient de même :

$\eta_{\text{Diesel}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$



- **Réfrigérateur :**  $(Cy) \rightarrow \eta \leq \eta_{\text{Réfr. Carnot}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$

- **Pompe à chaleur :**  $(Cy) \rightarrow \eta \leq \eta_{\text{P.à ch Carnot}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$



### III) Diffusion

#### 1) Définitions et variables

- **Conduction** : propagation de l'agitation thermique d'un corps chaud vers un corps froid (phénomène microscopique).
- **Convection** : accompagnant la conduction dans un fluide hors d'équilibre, mouvements à l'intérieur de celui-ci (phénomène macroscopique).
- **Rayonnement** : émission d'ondes électromagnétiques (hertziennes, infrarouges, visibles, X,  $\gamma$ , etc.)
- **Conductivité thermique** :  $\lambda$ , **diffusivité thermique** :  $\chi = \frac{\lambda}{\rho c_v}$
- **Vecteur courant de diffusion** :  $\vec{j}$ , **flux** :  $\Phi$

#### 2) Formules, équations

Tableau des analogies de courants :

Phénomène	Loi...	Conservation	Équation de diffusion	Régime permanent
Conduction électrique	d'Ohm $\vec{J}_{\text{él}} = -\sigma \vec{\nabla} V$	$\text{div } \vec{J}_{\text{él}} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$	$\Delta V - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} + \frac{\rho}{\epsilon_0} = 0$	$\Delta V + \frac{\rho}{\epsilon_0} = 0$ (Poisson)
Diffusion thermique	de Fourier $\vec{J}_{\text{Th}} = -\chi \vec{\nabla} T$	$\text{div } \vec{J}_{\text{Q}} + \frac{\partial \rho_u}{\partial t} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_v} \Delta T$ : (D.Ch)	$\Delta T = 0$ (Laplace)
Diffusion de particules	de Fick $\vec{J}_{\text{n}} = -D \vec{\nabla} n$	$\text{div } \vec{J}_{\text{n}} + \frac{\partial n_v}{\partial t} = 0$	$\frac{\partial n_v}{\partial t} = D \Delta n_v$ : (D.Pa)	$\Delta n_v = 0$ (Laplace)

- Puissance rayonnée à travers S :  $P = \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S}$  : (P.ray)
- Résistance thermique d'un tube :  $R_{\text{Th}} = \frac{T_1 - T_2}{P} = \frac{T_1 - T_2}{\iint_{\text{Section}} \vec{J}_{\text{Th}} \cdot d\vec{S}}$  : (R.Ch)
- Interface Solide – Liquide  
 Convection en une interface solide – liquide :  $\vec{J}_{\text{Th}} = h \cdot (T_S - T_L) \vec{n}_{S-L}$ ,  
 avec  $h$  : *coefficient de convection*, caractéristique du liquide.  
 → Résistance thermique au contact d'une interface d'aire S :  $R_{\text{Th}} = 1/hS$ .
- Libre parcours moyen  $\ell = 1 / (n_v \sigma \sqrt{2})$ , Fick :  $D = \frac{1}{3} \ell \langle v \rangle \propto T^{3/2}, P^{-1}, M^{1/2}$ ,  
 Section efficace de choc des particules :  $\sigma = \pi d^2$ ,  $d$  : diamètre des particules.

### 3) Applications

- **Équation de chaleur en régime stationnaire** (Cf. (D.Ch)<sub>permanent</sub>)

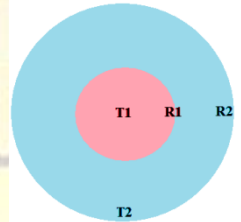
○ **Tube** :  $\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \rightarrow T(x) = \frac{T_2 - T_1}{L} x + T_1$   
 $\vec{J}_{Th} = -\chi \frac{T_2 - T_1}{L} \vec{e}_x$  et (R.Ch)  $\rightarrow R_{Th} = \frac{L}{\chi S}$

○ **Sphère** :  $\Delta T = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 \frac{\partial T}{\partial r})}{\partial r} = 0 \rightarrow T(r) = \left( \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} \right) \frac{1}{r} + \frac{\frac{T_2 - T_1}{R_1 - R_2}}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}}$

$\rightarrow \vec{J}_{Th} = -\chi \frac{\partial T}{\partial r} \vec{e}_r = \left( \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} \right) \frac{\chi}{r^2} \vec{e}_r$

(P.ray)  $\rightarrow$  puissance rayonnée vers l'extérieur :

$P = \frac{4\pi\chi(T_1 - T_2)}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}}$ , (R.Ch)  $\rightarrow R_{Th} = \frac{R_2 - R_1}{4\pi\chi R_1 R_2}$



- **Électrolyte (A<sup>-</sup>, M<sup>+</sup>) en solution aqueuse** (d'après EIVP)

- **Diffusion (Fick)**  $\rightarrow \vec{j}_{diff,A} = D_A e \frac{\partial n_A}{\partial x} \vec{e}_x$ ,  $\vec{j}_{diff,M} = -D_M e \frac{\partial n_M}{\partial x} \vec{e}_x$

- **Conduction** : en régime permanent, pour les deux ions  $q\vec{E} - f\vec{v} = \vec{0}$

$\rightarrow$  Avec  $\mu = q/f$ ,  $\vec{j}_{cond,A} = n_A e \vec{v}_A = n_A e \mu_A \vec{E}$ ,  $\vec{j}_{cond,M} = n_M e \vec{v}_M = n_M e \mu_M \vec{E}$

$\rightarrow \vec{j} = e((n_A \mu_A + n_M \mu_M) E + D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} - D_M \frac{\partial n_M}{\partial x}) \vec{e}_x = \vec{0}$  en régime permanent et  $\vec{E}$  uniforme, (Gauss)  $\rightarrow -n_A(x) e + n_M(x) e = 0 \rightarrow n_A(x) = n_M(x) = n(x)$

$\rightarrow$  En posant  $D_A = \mu_A k_B T$ ,  $D_M = \mu_M k_B T$ ,  $\vec{E} = \frac{k_B T (\mu_M - \mu_A)}{e(\mu_A + \mu_M)} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} \vec{e}_x$ ,

$\Delta V = \int_0^l E(x) dx = \frac{k_B T (\mu_M - \mu_A)}{e(\mu_A + \mu_M)} \ln \left( \frac{n_2}{n_1} \right)$

- **Source ponctuelle de neutrons** (en considérant  $\tau$  : temps de relaxation)

(D.Pa)  $\rightarrow \frac{\partial n_V}{\partial t} + \frac{n_V}{\tau} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial(r^2 \frac{\partial n_V}{\partial r})}{\partial r}$   $\rightarrow$  en régime stationnaire,  $n_V(r) \approx \frac{v_0}{4\pi D} \frac{e^{-r/L}}{r}$

- **Équation de transport de Boltzmann pour un GP**

$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  : f° de distribution réelle des particules,  $f_0((\vec{r}, \vec{v}, t) = e^{\left(\frac{\mu-E}{k_B T}\right)} = \lambda e^{\left(\frac{-E}{k_B T}\right)}$ ,  
 $n_Q = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$ ,  $n = \lambda n_Q$  et  $\tau$ , temps de relaxation :  $\frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r) f + \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_v\right) f = -\frac{f-f_0}{\tau}$   
 $\rightarrow$  en régime permanent et au 2<sup>ème</sup> ordre,  $f = f_0 - \tau \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r (f_0 - \tau \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f_0)$



- **Diffusion 1D dans les solides à travers la marche au hasard**

À chaque durée infime  $\tau$ , un atome peut évoluer de façon équiprobable de  $\pm \varepsilon$   
 $p(x,t)$ , probabilité de l'atome en  $x$  à  $t \rightarrow p(x_0, t_0 + \tau) = \frac{1}{2} p(x_0 + \varepsilon, t_0) + \frac{1}{2} p(x_0 - \varepsilon, t_0)$

$$DL_2 \text{ en } x_0 : p(x_0 \pm \varepsilon, t_0) = p(x_0, t_0) \pm \varepsilon \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(x_0, t_0)} + \frac{\varepsilon^2}{2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x_0, t_0),$$

$$\rightarrow DL_1 \text{ en } t_0 : p(x_0, t_0 + \tau) = p(x_0, t_0) + \tau \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_{(x_0, t_0)} = p(x_0, t_0) + \frac{\varepsilon^2}{2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x_0, t_0)$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_{(x_0, t_0)} = \frac{\varepsilon^2}{2\tau} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right)_{x_0} (x_0, t_0)$$

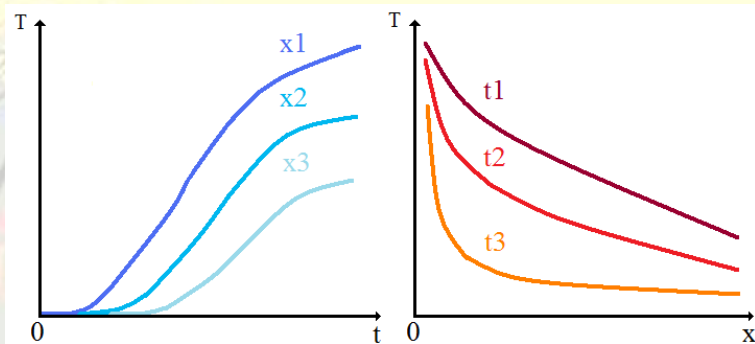
- **Diffusion thermique 1D :  $T(x, 0) = T_0$ ,  $T(0, t) = T_1$ ,  $T(\infty, t) = T_0$**

$$\text{En posant } u = x/\sqrt{t}, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{-x}{2t\sqrt{t}} \frac{\partial T}{\partial u} \text{ et } \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{t} \frac{\partial^2 T}{\partial u^2}$$

$$(D.Ch) \rightarrow -\chi \frac{\partial^2 T}{\partial u^2} = \frac{-u}{2} \frac{\partial T}{\partial u}$$

$$\rightarrow T = T_0 + (T_1 - T_0) \left( 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{\chi t}} \right) \right), \text{ avec } \text{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-v^2} dv$$

Représentations avec  $x_1 < x_2 < x_3$  et  $t_1 > t_2 > t_3$  :



- **Modélisation de la température du sol terrestre**

$$T(z=0, t) = T_0 + T_1 \cos \omega t, \text{ avec } \tau = 2\pi/\omega = 1 \text{ an}$$

$\rightarrow T(z, t) = T_0 + \text{Re}(\theta(z)e^{j\omega t})$ , avec les conditions :  $\theta(0) = T_1$ ,  $\theta(\infty) = 0$  : (Cond°)

$$(D.Ch) \rightarrow j\omega\theta(z) = \chi \frac{d^2\theta}{dz^2} \rightarrow \theta(z) = a \cdot \exp\left( (1+j) \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} z \right) + b \cdot \exp\left( -(1+j) \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} z \right)$$

$$(Cond^\circ) \rightarrow a = 0, b = T_1 \rightarrow T(z, t) = T_0 + T_1 \cdot \exp\left( -\sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} z \right) \cdot \cos\left( \omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\chi}} z \right)$$

$\rightarrow$  Ondes thermiques de célérité  $c = \sqrt{2\chi\omega}$  et de longueur d'absorption  $\sqrt{2\chi/\omega}$