

Contents

1	Premier principe : l'énergie	5
1.1	Description des systèmes physiques	5
1.1.1	Notions fondamentales de mécanique	6
1.1.2	Description macroscopique des systèmes physiques	8
1.1.3	Mesures pratiques des températures	16
1.1.4	Description microscopique des systèmes physiques	17
1.2	Etude du gaz parfait	22
1.2.1	Définition du gaz parfait	22
1.2.2	Equation fondamentale de la théorie cinétique des gaz	22
1.2.3	Equation d'état du gaz parfait	24
1.2.4	Lois caractéristiques du gaz parfait	26
1.2.5	Fonction de distribution des vitesses	27
1.3	Premier principe de la thermodynamique	31
1.3.1	Loi de conservation de l'énergie	31
1.3.2	Expression du travail extérieur	33
1.3.3	Expression générale du travail	35
1.3.4	Expression de la quantité de chaleur	36
1.3.5	Transformations isoparamétriques	39
1.3.6	Relations entre les coefficients élastiques et calorimétriques	42
1.4	Applications du premier principe	44
1.4.1	Application aux processus gazeux	44
1.4.2	Application à l'écoulement d'un fluide dans une machine	52
2	Deuxième principe : l'entropie	57
2.1	Deuxième principe de la thermodynamique	57
2.1.1	Enoncé du deuxième principe	57
2.1.2	Théorème de Carnot	64
2.1.3	Echelle de température thermodynamique	66
2.1.4	Notion macroscopique d'entropie	68
2.1.5	Entropie absolue	73
2.2	Les diagrammes thermodynamiques	76
2.2.1	Transformation polytropique	77
2.2.2	Diagramme température-entropie	78
2.2.3	Diagrammes entropiques de Stodola et d'Eichelberg	81
2.2.4	Diagramme enthalpie-entropie	82
2.2.5	Application	83
2.3	Conditions générales d'équilibre thermodynamique	85
2.3.1	Transformée de Legendre	86
2.3.2	Interprétation de l'énergie libre et de l'enthalpie libre	88

2.3.3	Enthalpie libre généralisée	89
2.3.4	Les fonctions caractéristiques	91
2.3.5	Applications de la notion d'énergie utilisable	95
2.4	Notions de thermodynamique statistique	103
2.4.1	Interprétation microscopique de l'entropie	104
2.4.2	La statistique classique de Maxwell-Boltzmann	107
2.4.3	Les statistiques quantiques de Bose et de Fermi	112
2.4.4	Application au gaz parfait monoatomique	119
3	Les conditions d'équilibre	123
3.1	Equilibre des systèmes ouverts constitués d'une phase homogène : solutions	123
3.1.1	Grandeurs molaires partielles et potentiel chimique	123
3.1.2	Fonctions caractéristiques généralisées	126
3.1.3	Relation fonctionnelle du potentiel chimique	128
3.2	Comportement général des solutions liquides	130
3.2.1	Solutions idéales	130
3.2.2	Solutions non idéales	132
3.2.3	Solutions diluées	134
3.3	Equilibre des réactions chimiques en phase homogène	135
3.3.1	Système hors équilibre. Notion d'affinité chimique	135
3.3.2	Constante d'équilibre d'une réaction	137
3.3.3	Lois du déplacement d'équilibre	138
3.3.4	Affinité des réactions d'oxydation	139
3.4	Application à la thermochimie	141
3.4.1	Loi fondamentale de la thermochimie	141
3.4.2	Etat normal de référence	143
3.4.3	Calcul pratique de la variation d'enthalpie d'une réaction	144
3.4.4	Variation de ΔH avec la température	145
3.4.5	Calcul pratique de la constante d'équilibre K_p	147
3.5	Equilibre thermodynamique d'un système hétérogène	150
3.5.1	Conditions d'équilibre entre phases	150
3.5.2	Règle des phases	152
3.6	Changements d'état des corps purs	154
3.6.1	Ecart par rapport aux lois du gaz parfait	154
3.6.2	Application de la règle des phases aux corps purs	155
3.6.3	Formule de Clapeyron	156
3.6.4	Compléments sur les transitions de phase	159
3.7	Description des fluides réels	159
3.7.1	Etude expérimentale des isothermes d'Andrews	159
3.7.2	Equation d'état de Van der Waals	163
3.7.3	La loi des états correspondants	165
3.7.4	Propriétés énergétiques des gaz réels	166
3.7.5	Détente de Joule-Thomson	167
3.7.6	Propriétés interfaciales dans les changements d'état	169
4	Les phases bi-dimensionnelles	173
4.1	Aspect mécanique des interfaces	173
4.1.1	Définition de la tension superficielle	173
4.1.2	Pression due à la courbure d'une surface	175

4.1.3	Les phénomènes capillaires	176
4.2	Aspect thermodynamique des interfaces	186
4.2.1	Modèle de la couche interfaciale de Gibbs	186
4.2.2	Les fonctions thermodynamiques	187
4.2.3	Conditions d'équilibre d'un système contenant une couche superficielle	188
4.2.4	Les grandeurs molaires partielles et le potentiel chimique	189
4.2.5	Les isothermes d'adsorption de Gibbs et de Langmuir	192
4.2.6	Relation entre la tension superficielle et la température	194
4.3	Aspect électrique des interfaces	195
4.3.1	Phénomènes électriques à l'interface solide-liquide	195
4.3.2	Position du problème	196
4.3.3	Potentiel électrique dans la couche diffuse	198
4.3.4	Distributions ioniques et densité de charge superficielle	199
4.3.5	Energie potentielle d'interaction entre colloïdes	201
4.3.6	Améliorations du modèle de la couche diffuse	203
4.3.7	Les phénomènes électrocinétiques	204
4.4	Les solutions d'électrolytes forts	207
4.4.1	Le mécanisme de conduction ionique	207
4.4.2	Théorie de Debye et Hückel	209
4.4.3	Distribution des charges ioniques dans l'électrolyte	211
5	Les solutions métalliques solides	215
5.1	Les principes généraux de la métallurgie	215
5.2	Les solutions solides de substitution	217
5.2.1	Forces interatomiques et énergie de liaison	217
5.2.2	Energie interne d'une solution de substitution	218
5.2.3	Entropie d'une solution de substitution	220
5.2.4	Energie libre d'une solution métallique	221
5.2.5	Etat stable d'un alliage	223
5.2.6	Variation de la solubilité d'un alliage	225
5.3	Transition ordre-désordre dans les solutions de substitutions	228
5.3.1	Bases théoriques de la transition ordre-désordre	228
5.3.2	Dénombrement des paires d'atomes. Energie interne	229
5.3.3	Energie libre de l'alliage	231
5.3.4	Variation du paramètre d'ordre avec la température	232
5.3.5	Test de validité de la théorie	234
5.4	Les solutions solides d'insertion	236
5.4.1	Particularités des solutions d'insertion ; la martensite	236
5.4.2	L'expérience de Snoek	238
5.4.3	Enthalpie du fer-carbone sous contrainte	239
5.4.4	Entropie du fer-carbone sous contrainte	240
5.4.5	Calcul de l'allongement de l'alliage fer-carbone sous contrainte	241
5.5	Comportement thermique et propriétés de transport atomique	243
5.5.1	Modèle du solide d'Einstein	243
5.5.2	La chaleur spécifique du réseau cristallin	245
5.5.3	Les défauts du réseau à l'équilibre thermique	247
5.5.4	La diffusion atomique : lois de Fick	248
5.6	Propriétés de transport électronique	250
5.6.1	Hypothèses du modèle de Drude	250

5.6.2	La conductivité électrique : loi d'Ohm	251
5.6.3	La conductivité thermique : loi de Fourier	254
5.6.4	Le pouvoir thermoélectrique absolu : effet Seebeck	255
5.6.5	Test et insuffisances du modèle de Drude	257
5.7	Propriétés magnétiques	259
5.7.1	Production et détection des champs magnétiques	259
5.7.2	Action d'un champ magnétique sur les particules chargées	261
5.7.3	Etude qualitative du magnétisme	263
5.7.4	Théorie classique du diamagnétisme	265
5.7.5	Théorie classique du paramagnétisme	268
5.7.6	Théorie du ferromagnétisme	273
6	Les fluides moteurs	279
6.1	Etude de la vapeur d'eau	279
6.1.1	Introduction	279
6.1.2	Suivi de la formation de vapeur sur les diagrammes	279
6.1.3	Variables d'état et fonctions d'état de la vapeur d'eau	281
6.1.4	Le diagramme de Mollier	289
6.2	Caractéristiques de l'air humide	293
6.2.1	Généralités	293
6.2.2	Humidité absolue et humidité relative	294
6.2.3	La teneur massique en eau	296
6.2.4	Les propriétés calorifiques de l'air humide	297
6.3	Les combustibles	298
6.3.1	Composition et propriétés des combustibles	298
6.3.2	Caractéristiques techniques des combustibles	300
6.3.3	Equations de la combustion	302
6.3.4	La pratique de la combustion	306
6.4	Etude de l'écoulement permanent des gaz	309
6.4.1	Hypothèses préliminaires	309
6.4.2	Equation de Barré de Saint-Venant	309
6.4.3	Vitesse du son. Ecoulement adiabatique	311
6.4.4	Ecoulement gazeux dans une tuyère	311
6.4.5	Conséquences de ces relations	313
6.4.6	Relation d'Hugoniot. Tuyère de De Laval	316
6.4.7	Théorie du choc de compression normal	319
7	Les machines thermiques	323
7.1	Généralités : classification, rendement	323
7.2	Installations motrices à vapeur	325
7.2.1	Description des installations	325
7.2.2	Cycle fondamental d'une installation à vapeur	328
7.2.3	Possibilités d'amélioration du cycle fondamental	331
7.3	Théorie élémentaire des turbines à vapeur	336
7.3.1	Généralités	336
7.3.2	Ecoulement de la vapeur dans les turbines	337
7.3.3	Pertes de chaleur et rendement d'un étage de turbine	339
7.3.4	Les turbines à étages	341
7.4	Moteurs à combustion interne	343

7.4.1	Généralités	343
7.4.2	Cycles des moteurs à combustion interne	344
7.4.3	Calcul du rendement	349
7.5	Installations des turbines à gaz	353
7.5.1	Introduction	353
7.5.2	Principes de fonctionnement des turbines à gaz	354
7.5.3	Etude élémentaire des compresseurs	355
7.5.4	Etude des cycles théoriques des turbines à gaz	359
7.6	Les moteurs à réaction	373
7.6.1	Le mouvement par réaction	373
7.6.2	Les moteurs aérothermiques	374
7.6.3	Les moteurs-fusées	377
7.7	Les centrales nucléaires	388
7.7.1	Généralités	388
7.7.2	Les noyaux atomiques	389
7.7.3	Réaction de fission des noyaux	393
7.7.4	Les réacteurs nucléaires	398
7.8	Les générateurs magnéto-dynamique	400
7.8.1	Principe de fonctionnement	400
7.8.2	Les recherches sur la MHD	401
7.8.3	Installation MHD à circuit ouvert	403
7.8.4	Installation MHD à circuit fermé	406
7.9	Les générateurs thermoélectriques	408
7.9.1	Les effets thermoélectriques	408
7.9.2	Principe de fonctionnement	409
7.9.3	Expression du travail utilisable	411
7.9.4	Calcul du rendement	412
7.10	Les installations frigorifiques	414
7.10.1	Généralités : classification, coefficient de performance	414
7.10.2	Les installations frigorifiques à air	417
7.10.3	Les installations frigorifiques à vapeur	419
7.10.4	Les procédés de liquéfaction des gaz	426
7.10.5	Les installations frigorifiques thermoélectriques	429
8	Les transferts de chaleur	435
8.1	Modes de transmission de la chaleur	435
8.2	La conduction thermique	437
8.2.1	Loi générale de la conduction	437
8.2.2	Equation générale de la conduction	438
8.2.3	Problèmes-types de conduction en régime stationnaire	440
8.2.4	Conduction dans une barre en régime stationnaire	443
8.2.5	Résolution de l'équation de conduction unidimensionnelle	446
8.2.6	Conduction en régime transitoire dans un milieu infini	448
8.2.7	Conduction en régime transitoire dans un milieu de dimensions finies	449
8.2.8	Conduction en régime permanent mais non stationnaire	451
8.3	La convection thermique	452
8.3.1	Généralités sur la transmission de chaleur dans les fluides	452
8.3.2	Analyse de la convection forcée	454
8.3.3	Analyse de la convection libre	459

8.3.4	Loi de similitude thermique	463
8.4	Le rayonnement thermique	466
8.4.1	Nature du rayonnement thermique	466
8.4.2	Les grandeurs photométriques en photométrie : luminance et exitance . . .	467
8.4.3	Les grandeurs énergétiques et thermodynamiques	470
8.4.4	Rayonnement d'un corps quelconque. Loi de Kirchhoff	474
8.4.5	Le rayonnement du corps noir	476
8.4.6	Application à la pyrométrie	483
8.4.7	Application aux échanges de chaleur entre solides	488
8.5	Les échanges de chaleur complexes	490
8.5.1	Echanges de chaleur au cours d'un changement d'état	491
8.5.2	Surface de chauffe à température uniforme	495
8.5.3	Surface de chauffe à température non uniforme	497