

# Potentiels thermodynamiques

## 4.6 Rayonnement du corps noir

☆☆☆☆ Un corps noir désigne un objet en l'équilibre thermique avec l'environnement qui émet un rayonnement dont la densité volumique d'énergie interne ne dépend que de la température. L'énergie interne de ce rayonnement est de la forme,

$$U(S, V) = \frac{3}{4} \left( \frac{3c}{16\sigma} \right)^{1/3} S^{4/3} V^{-1/3}$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et où  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann.

- 1) Déterminer l'énergie libre  $F(T, V)$  du rayonnement.
- 2) Montrer que l'énergie interne  $U(S, V)$  du rayonnement peut être obtenue en opérant une transformation de Legendre inverse de l'énergie libre  $F(T, V)$ .
- 3) Trouver les expressions  $p(T, V)$  et  $p(S, V)$  de la pression du rayonnement.

## 4.7 Gaz parfait

☆☆☆☆ Les gaz suffisamment dilués se comportent comme des gaz parfaits à température ambiante. Au chapitre 5, on montrera que la variation de l'entropie d'un système simple constitué de  $N$  moles de gaz parfait lors d'un processus  $i \rightarrow f$  s'écrit,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = cNR \ln \left( \frac{U_f}{U_i} \right) + NR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

où  $c$  est un paramètre constant positif,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $U_i$  et  $U_f$  sont les énergies internes initiale et finale et  $V_i$  et  $V_f$  sont les volumes initial et final.

- 1) Montrer que l'entropie du gaz parfait peut alors être écrite comme,

$$S(U, V) = NR \ln \left( \left( \frac{U}{U_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \right) + S_0$$

où l'entropie  $S_0$ , l'énergie interne  $U_0$ , le volume  $V_0$  sont des constantes. Ces constantes satisfont les identités suivantes,

$$U_0 = c N R T_0 = c p_0 V_0$$

où la température  $T_0$  et la pression  $p_0$  sont aussi des constantes.

- 2) Déterminer l'énergie interne  $U(S, V)$  du gaz parfait.
- 3) Déterminer l'énergie libre  $F(T, V)$  du gaz parfait.
- 4) Déterminer l'enthalpie  $H(S, p)$  du gaz parfait.
- 5) Déterminer l'énergie libre  $G(T, p)$  du gaz parfait.

### 4.13 Propriétés thermomécaniques d'un élastique

☆☆☆☆ L'état d'un élastique est décrit par les variables d'état entropie  $S$  et de longueur  $L$ . La différentielle de l'énergie interne  $U(S, L)$  de l'élastique s'écrit,

$$dU(S, L) = \frac{\partial U(S, L)}{\partial S} dS + \frac{\partial U(S, L)}{\partial L} dL = T(S, L) dS + f(S, L) dL$$

où  $f(S, L)$  est la norme de la force résultante exercée sur l'élastique. Les propriétés physiques du matériau de l'élastique sont caractérisées par le coefficient de dilatation à force constante,

$$\alpha_f = \frac{1}{L} \frac{\partial L(T, f)}{\partial T}$$

le coefficient de compressibilité isotherme,

$$\chi_T = \frac{1}{L} \frac{\partial L(T, f)}{\partial f}$$

et la capacité thermique à longueur constante,

$$C_L = T \frac{\partial S(T, L)}{\partial T}$$

Utiliser ces trois propriétés physiques du matériau, considérées comme des constantes, pour répondre aux questions suivantes.

- 1) Déterminer la dérivée partielle de la force résultante  $f(T, L)$  exercée sur l'élastique par rapport à la température lorsque sa longueur est fixée.
- 2) Exprimer le transfert de chaleur durant la variation isotherme de la longueur  $\Delta L_{i \rightarrow f}$  de l'élastique d'un état initial  $i$  à un état final  $f$ .
- 3) Déterminer la dérivée partielle de la température  $T$  de l'élastique par rapport à sa longueur  $L$  lors d'un processus adiabatique réversible.

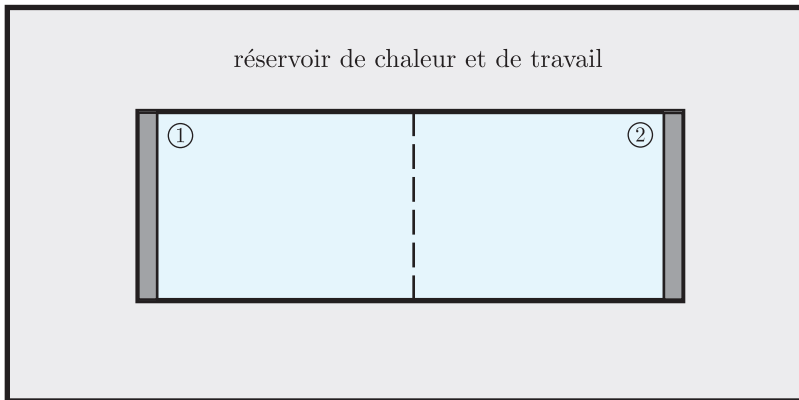
### 4.15 Sous-systèmes et réservoir de chaleur et de travail

★★★★ On considère un système fermé et déformable contenant un gaz homogène. Le système est constitué de deux sous-systèmes simples séparés par une paroi fixe, perméable et diatherme. Le système a une température  $T$  et une pression  $p$  constantes car il est à l'équilibre thermique et mécanique avec un réservoir de chaleur et de travail à température  $T_{\text{ext}}$  et pression  $p_{\text{ext}}$  (fig. 4.1). L'énergie interne de la paroi est négligeable.

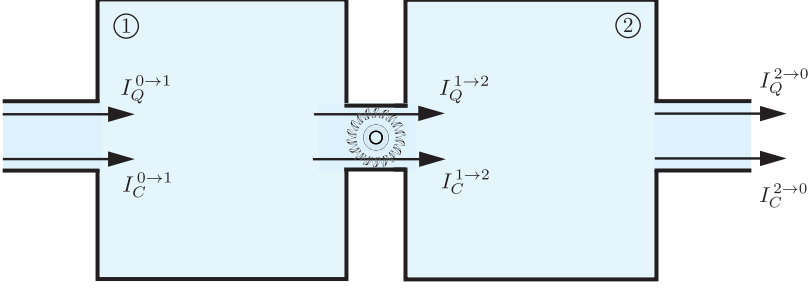
- 1) Exprimer la différentielle de l'énergie libre  $dG$  en fonction de la source d'entropie  $\Sigma_S$ .
- 2) Exprimer la différentielle de l'énergie libre  $dG$  en fonction des potentiels chimiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  du gaz dans les sous-systèmes 1 et 2. En déduire que  $dG \leq 0$ .

### 4.16 Turbine isotherme

★★★★ On considère un système ouvert constitué de deux sous-systèmes simples, considérés comme des blocs rigides contenant un fluide incompressible homogène en mouvement à vitesse uniforme. Les deux blocs sont séparés par une turbine effectuant un travail externe sur le fluide lors de son transfert du sous-système 1 au sous-système 2. L'ensemble est maintenu à température constante  $T$  (fig. 4.2). L'énergie interne de la machine est négligeable. Les transferts de chaleur et de matière à travers la machine sont stationnaires. Ainsi, par rapport au référentiel des blocs, les vitesses  $\mathbf{v}_1$  et  $\mathbf{v}_2$  du fluide dans les deux blocs sont constantes et telles que  $\mathbf{v}_1^2 > \mathbf{v}_2^2$ . De plus, l'énergie cinétique de rotation de la turbine est constante et n'intervient pas dans l'analyse.



**Fig. 4.1** Un système fermé et déformable contenant un gaz homogène est divisé en deux sous-systèmes simples par une paroi fixe, perméable et diatherme. Le système est à l'équilibre thermique et mécanique avec un réservoir de chaleur à température  $T_{\text{ext}}$  et pression  $p_{\text{ext}}$ .



**Fig. 4.2** Une turbine effectue un travail externe sur un fluide qui est transféré de manière stationnaire du bloc 1 au bloc 2 à température constante. Les courants de chaleur  $I_Q^{0 \rightarrow 1}$  et  $I_Q^{2 \rightarrow 0}$  décrivent le transfert de chaleur entre l'environnement et le système et les courants énergétiques de matière  $I_C^{0 \rightarrow 1}$  et  $I_C^{2 \rightarrow 0}$  décrivent le transfert de matière.

On dénote  $I_Q^{0 \rightarrow 1}$  et  $I_C^{0 \rightarrow 1}$  le courant de chaleur et le courant énergétique de matière de l'environnement vers le bloc 1,  $I_Q^{1 \rightarrow 2}$  et  $I_C^{1 \rightarrow 2}$  le courant de chaleur et le courant énergétique de matière du bloc 1 vers le bloc 2, et  $I_Q^{2 \rightarrow 0}$  et  $I_C^{2 \rightarrow 0}$  le courant de chaleur et le courant énergétique de matière du bloc 2 vers l'environnement. On suppose que le transfert de matière entre l'environnement et chaque bloc a lieu au potentiel chimique du bloc. Au chapitre 8, on montrera que les potentiels chimiques du fluide dans les sous-systèmes s'écrivent,

$$\mu_1 = h_1 - T s_1 \quad \text{et} \quad \mu_2 = h_2 - T s_2$$

où  $h_1$  et  $h_2$  sont les enthalpies molaires du fluide dans les deux blocs et  $s_1$  et  $s_2$  sont les entropies molaires du fluide dans les deux blocs. Durant le transfert stationnaire de matière et de chaleur :

- 1) Montrer que les courants de fluide satisfont l'identité,

$$I = I^{0 \rightarrow 1} = I^{1 \rightarrow 2} = I^{2 \rightarrow 0} > 0$$

- 2) À l'aide des équations de bilan de masse et des courants de masse,

$$I_M^{0 \rightarrow 1} = m I^{0 \rightarrow 1} \quad \text{et} \quad I_M^{2 \rightarrow 0} = m I^{2 \rightarrow 0}$$

où  $m$  est la masse molaire du fluide, montrer que les courants de masse satisfont l'identité,

$$I_M = I_M^{0 \rightarrow 1} = I_M^{1 \rightarrow 2} = I_M^{2 \rightarrow 0} > 0$$

- 3) À l'aide des courants d'entropie,

$$I_S^{0 \rightarrow 1} = s_1 I^{0 \rightarrow 1} \quad \text{et} \quad I_S^{2 \rightarrow 0} = s_2 I^{2 \rightarrow 0}$$

exprimer le courant de chaleur  $I_Q$  de l'environnement vers le système en termes du courant de fluide  $I$  et des entropies molaires  $s_1$  et  $s_2$ .

- 4) Exprimer le courant énergétique de matière  $I_C$  de l'environnement vers le système en termes du courant de fluide  $I$ , des enthalpies molaires  $h_1$  et  $h_2$  et des entropies molaires  $s_1$  et  $s_2$ .
- 5) Déterminer le courant d'énergie interne  $I_U$  de l'environnement vers le système.
- 6) Exprimer la puissance extérieure  $P^{\text{ext}}$  de la turbine en termes du courant de fluide  $I$  et de la masse molaire  $m$ .
- 7) Déterminer la relation qui lie les enthalpies molaires  $h_1$  et  $h_2$  et les vitesses  $v_1$  et  $v_2$  du fluide.
- 8) Dans le cas particulier où la turbine se comporte comme une paroi perméable qui laisse simplement passer le fluide d'un bloc à l'autre sans effectuer de travail externe, c'est-à-dire que  $P^{\text{ext}} = 0$ , lier les vitesses  $v_1$  et  $v_2$  entre elles et les enthalpies molaires  $h_1$  et  $h_2$  du fluide entre elles.