

Formulaire de thermodynamique

Louan Mol - Elliott Van Steirteghem

6 octobre 2018

Table des matières

1	Principes de la thermodynamique	4
2	Potentiels thermodynamiques	6
3	Cycles thermodynamiques	7
3.1	Cycles, machines thermiques et réservoirs	7
3.2	Cycle de Carnot	9
3.3	Cycle de Brayton (Joule)	10
4	Théorie cinétique des gaz	10
4.1	Étude statistique d'un gaz	10
4.2	Équation de van der Waals	12
4.3	Théorème de l'équipartition de l'énergie	12
5	Systèmes multiphasiques et transition de phase	13
5.1	Phases et nominations	13
5.2	Clausius-Clapeyron, énergie libre et ordres de transition	14
6	Systèmes diélectriques et magnétiques	16
6.1	Rappels d'électromagnétisme	16
6.2	Milieux diélectriques et magnétiques	19
6.3	Champ électromagnétique à la surface entre deux milieux	19
6.4	Thermodynamique et électromagnétisme	19
7	Rayonnements	20
7.1	Formules générales	20
7.2	Moteur à photons	21
8	Thermodynamique hors équilibre	21
8.1	Approximation, équation de Reynolds et conservations	21
8.2	Bilan local d'énergie	22
8.3	Loi de Fourier	23
8.4	Équation de la chaleur	23

Avant-propos

Ce formulaire a pour but de reprendre les formules les plus importantes du cours PHYS-F201 donné par Nicolas Chamel au premier quadrimestre 2017. Nous avons repris les formules essentielles énoncées lors des rappels théoriques des séances d'exercices données par Nicolas Postiaux, ainsi que certaines formules du cours que nous avons jugées importantes à connaître.

Attention, en aucun cas ce formulaire ne peut se substituer au cours théorique (duquel il est entièrement tiré). Merci de bien vouloir nous signaler les erreurs que vous trouverez à l'adresse louan.mol@ulb.ac.be. Si vous aimez particulièrement les graphiques de ce formulaire, sachez que c'est Elliott Van Steirteghem qui les a réalisés (et pas l'autre).

Formules générales et conventions

Soient $F(X, Y)$ et $Y(X, Z)$ des fonctions thermodynamiques, nous utiliserons la notation suivante

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y = \frac{\partial F}{\partial X} \Big|_Y$$

pour la dérivée partielle de F en fonction de X avec Y constante.

On définit la *différentielle* de $F(X, Y)$ comme

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_X dY$$

Si dF est une *différentielle totale*, les dérivées secondes commutent, c'est-à-dire

$$\left(\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_X\right)_Y = \left(\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y\right)_X$$

Nous avons aussi l'égalité suivante (connue sous le nom de *relation page 100* dans la communauté scientifique)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Z = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y + \left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z$$

Soit $F(X)$, une fonction thermodynamique. On dit que F est une valeur

- *extensive* si $F(\lambda X) = \lambda F(X)$ par exemple V, N, S, U
- *intensive* si $F(\lambda X) = F(X)$ par exemple T, P, C, μ

avec λ un scalaire.

Il est également une relation très pratique dans les démonstrations, la *règle de la chaîne* :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z = -1$$

Toutes les températures seront exprimées en kelvin (K). On rappelle que le *zéro absolu*, soit 0K, correspond à -273.15°C .

Constantes

$$\begin{aligned}k_B &= 1,3806503 \times 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg} \text{s}^{-2} \text{K}^{-1} \\R &= 8,32 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1} \\ \varepsilon_0 &= 8.85418782 \times 10^{-12} \text{m}^{-3} \text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2 \\ \mu_0 &= 4\pi \times 10^{-7} \text{kgm} \text{A}^{-2} \text{s}^{-2}\end{aligned}$$

1 Principes de la thermodynamique

Principe zéro Si un système A est en équilibre avec un système B, qui est lui-même en équilibre avec un système C, alors A est en équilibre avec C (la relation "en équilibre avec" est une relation d'équivalence).

Premier principe Il existe une quantité, identifiée comme l'énergie, qui est conservée dans l'univers (thermodynamique).

$$\Delta U \equiv U(F) - U(I) = Q + W + C$$

Postulat de Clausius Il existe une variable d'état S , qu'on nomme *entropie*, qui est commune à toutes les transformations. L'entropie d'un système isolé ne peut que croître au cours d'une transformation spontanée.

Deuxième principe Il existe une fonction d'état extensive, l'entropie S , dont la variation au cours d'une transformation infinitésimale pour un système en contact avec un réservoir thermique à température T_{ext} doit vérifier

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

l'égalité n'étant réalisée que si la transformation est réversible (dans ce cas $T_{ext} = T$).

Troisième principe (Principe de Nernst) Lorsque la température d'un système approche du zéro absolu, son entropie tend vers une constante indépendante des autres variables d'états. En notant X ces variables, nous aurons

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial X} = 0$$

Principe de Planck L'entropie s'annule au zéro absolu de température,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

On définit un *gaz parfait* comme

- ayant des molécules de volume nul,
- ayant des molécules n'interagissant pas entre elles.

Pour de tels gaz, nous avons la *loi des gaz parfaits* qui s'exprime comme

$$PV = Nk_B T$$

avec k_B la *constante de Boltzmann*.

L'énergie interne d'un gaz parfait est toujours de

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T$$

D'après le premier principe, on exprime une variation infinitésimale d'énergie interne comme

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta C$$

Chacun de ces termes peut être exprimé séparément par

$$\begin{aligned} \delta W &= -\vec{\mathcal{F}}_{ext} \cdot \vec{dl} = -P_{ext} dV \\ \delta C &= \sum_x \mu_x dN_x = \mu dN \end{aligned}$$

Et plus particulièrement dans le cas de transformations réversibles

$$\begin{aligned}\delta W &= -PdV = \sigma d\Sigma \\ \delta Q &= C_V dT + \ell dV + \nu dN = C_P dT + k dP + \omega dN\end{aligned}$$

En combinant ces formules nous obtenons

$$dU = C_V dT + (\ell - P)dV + (\mu + \nu)dN$$

L'expression de δQ et le deuxième principe nous permet d'exprimer la variation d'entropie au cours d'une transformation réversible infinitésimale comme

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV + \frac{\nu}{T} dN$$

Pour la variation d'entropie lors d'un transfert de chaleur entre deux sources, nous avons aussi

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta U_1$$

Par conséquent, pour une transformation réversible quelconque nous avons

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \delta Q$$

On définit la *température thermodynamique* comme

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$$

Le deuxième principe peut également être exprimé sous la forme

$$dS = dS_e + dS_i$$

où dS_e représente la variation d'entropie liée aux interactions avec le milieu extérieur et dS_i est l'entropie de création par irréversibilité, c'est-à-dire la variation d'entropie associée à des changements internes du système. Nous avons $dS_i = 0$ si la transformation est réversible. On en déduit que

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T}$$

pour une transformation réversible.

En combinant les premiers principes, on obtient la *relation fondamentale de la thermodynamique* pour une transformation infinitésimale réversible

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

L'énergie interne peut donc s'exprimer comme suit

$$U(S, V, N) = TS - PV - \mu N$$

De là on peut en déduire la relation suivante, appelée *relation de Gibbs-Duhem*

$$Nd\mu = -SdT + VdP$$

2 Potentiels thermodynamiques

Principe de Gibbs Un système isolé initialement soumis à des contraintes internes telles que son énergie U , son volume V et le nombre de particules N demeurent constants, évoluera vers un état d'équilibre de manière à ce que son entropie soit maximale.

Principe de Le Châtelier-Braun Un système initialement à l'équilibre puis soumis à une perturbation tend à s'opposer à celle-ci.

Une variable thermodynamique qui prend une valeur minimale à l'équilibre est appelée *potentiel thermodynamique* (ex : U et $-S$). Voici une liste de potentiels.

$$\begin{cases} F = U - TS = -PV + \mu N & (\text{énergie libre de Helmholtz}) \\ H = U + PV = TS + \mu N & (\text{enthalpie}) \\ G = U - TS + PV = \mu N & (\text{énergie libre de Gibbs}) \\ \Xi = U - TS - \mu N = -PV & (\text{grand potentiel}) \end{cases}$$

Avec les différentielles suivantes

$$\begin{cases} dF = -SdT - PdV + \mu dN \\ dH = TdS + VdP + \mu dN \\ dG = -SdT + VdP + \mu dN \\ d\Xi = -SdT - PdV - Nd\mu \end{cases}$$

Ces différentielles étant totales, nous pouvons permuter les dérivés secondes ce qui permet d'obtenir les *relations de Maxwell*.

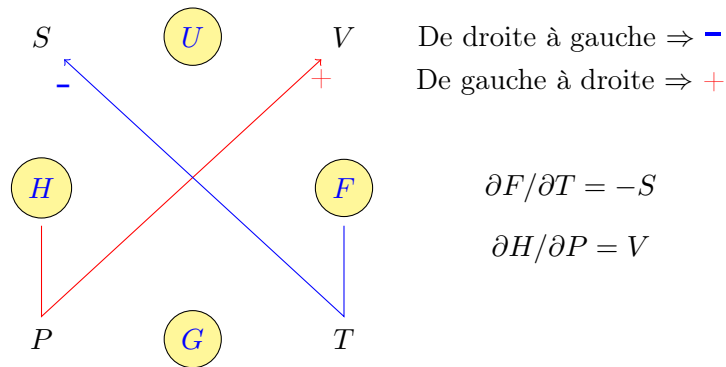


FIGURE 1 – Moyen mnémotechnique pour les relations de Maxwell - *Seule Une Vraie Fonction Thermodynamique Génère Parfaite Harmonie*

On définit les *capacités calorifiques* comme

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N}$$

Les coefficients de dilatation thermique isobare et isochores comme

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Et les coefficients de compressibilité isotherme et adiabatique comme

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N}$$

La règle de la chaîne permet ensuite d'obtenir les relations suivantes

$$\text{Relation de Reech : } \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\text{Relation de Mayer : } C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

$$\alpha = \beta P \kappa_T$$

Grâce au troisième principe et aux relations de Maxwell, on trouve que, pour les gaz parfaits monoatomiques,

$$C_P = C_V + Nk_B$$

Toujours pour les gaz parfaits monoatomiques,

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

Nous avons la relation suivante (démontrée dans l'exercice 9 de la séance 3) qui peut s'avérer pratique

$$dU = C_V dT - \left(P - T \left(\frac{dP}{dT} \right)_{V,N} \right) dV + \left(\mu - T \left(\frac{d\mu}{dT} \right)_{V,N} \right) dN$$

Ceci permet de déduire que si la pression dépend linéairement de la température, alors

$$\left(\frac{dC_V}{dV} \right)_{T,N} = 0$$

3 Cycles thermodynamiques

3.1 Cycles, machines thermiques et réservoirs

Principe de Carnot Une machine thermodynamique ne peut fonctionner qu'entre deux réservoirs de chaleur (source chaude et source froide).

Principe de Clausius Il est impossible, au cours d'un cycle thermodynamique, de transférer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude sans autre effet.

Principe de Kelvin-Planck Une machine thermique ne peut convertir intégralement de la chaleur en travail au cours d'un cycle.

Pour une machine thermique extrayant du travail d'un réservoir, le rapport entre $|W|$ et Q_1 (voir schémas) est appelé le *rendement* et noté ρ .

Théorème de Carnot

- (i) Le rendement maximal d'un moteur thermique est atteint pour un cycle réversible
- (ii) Tous les cycles réversibles entre deux mêmes réservoirs de température T_{chaude} et T_{froide} présentent le même rendement donné par

$$\rho = \left(1 - \frac{T_{froid}}{T_{chaud}} \right) < 1$$

Un *Cycle thermodynamique* est un chemin thermodynamique fermé. A la fin d'un cycle, toutes les variables d'états retrouvent leurs valeurs initiales.

Pour différents calculs relatifs à un cycle, la loi de suivante est utile dans le cas d'un gaz parfait monoatomique

$$\text{Loi de Laplace : } PV^\gamma = cste$$

avec $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + Nk_B}{C_V}$.

De manière similaire au rendement, pour une pompe à chaleur (ou un réfrigérateur), on définit le *coefficient d'efficacité* noté ε . Grâce à ces définitions, nous avons

$$\begin{aligned} \rho_{\text{moteur}} &= \frac{|W|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_{froid}}{T_{chaud}} < 1 \\ \varepsilon_{\text{réfrigérateur}} &= \frac{Q_2}{W} \leq \frac{T_{froid}}{T_{chaud} - T_{froid}} \\ \varepsilon_{\text{pompe à chaleur}} &= \frac{|Q_1|}{W} \leq \frac{T_{chaud}}{T_{chaud} - T_{froid}} \end{aligned}$$

Les définitions de ces différentes grandeurs sont cohérentes avec les rôles des différentes machines thermiques. En effet, le rapport est toujours entre ce qu'on cherche à optimiser, et ce qu'on doit fournir.

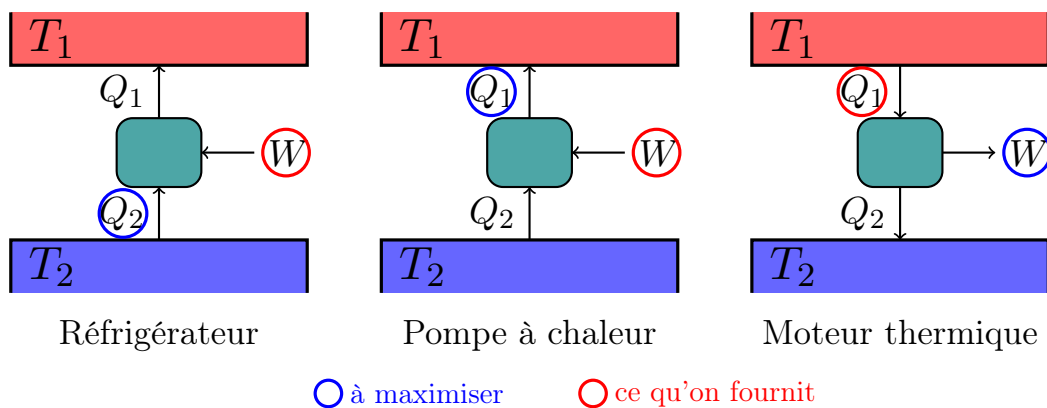


FIGURE 2 – Trois exemples de machine thermique

Si une machine thermique transfère de la chaleur entre deux sources de chaleur finies (de manière à ce que la température des sources change entre chaque cycle et qu'après un certain temps elles atteignent une température T_f) de manière irréversible, on a

$$T_f^{\text{irr}} = \frac{C_V^1 T_1 + C_V^2 T_2}{C_V^1 + C_V^2}$$

Et pour un processus réversible

$$T_f^{\text{rév}} = T_1^{\frac{C_V^1}{C_V^1 + C_V^2}} T_2^{\frac{C_V^2}{C_V^1 + C_V^2}}$$

3.2 Cycle de Carnot

Le *cycle de Carnot* transforme la chaleur en travail (ou l'inverse).

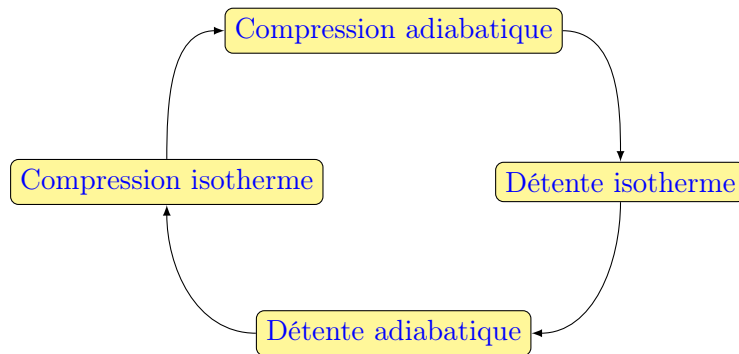


FIGURE 3 – Cycle de Carnot

Pour avoir un cycle de Carnot, il faut

- que le nombre de particules reste constant au cours des transformations,
- que les transformations se fassent sur des chemins réversibles,
- que nous ayons un gaz parfait.

Les transferts de chaleur et le travail effectué au cours d'un cycle s'expriment comme suit :

$$Q_1 = Q_{B \rightarrow C} = N k_B T_1 \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right) > 0$$

$$Q_2 = Q_{D \rightarrow A} = N k_B T_2 \ln \left(\frac{V_B}{V_C} \right) > 0$$

$$W_{\text{cycle}} = N k_B (T_1 - T_2) \ln \left(\frac{V_B}{V_C} \right) < 0$$

Nous avons également les propriétés suivantes

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{|W|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \rho$$

3.3 Cycle de Brayton (Joule)

Le *cycle de Brayton* est équivalent au cycle de Carnot avec toutefois comme différence que les détentes et compressions isothermes sont remplacées par des processus isobares.

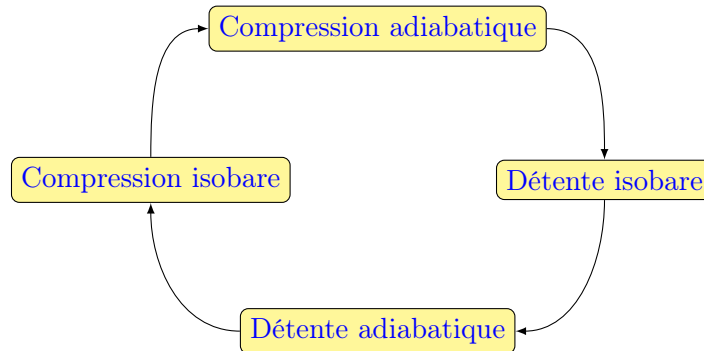


FIGURE 4 – Cycle de Brayton

Le travail d'un cycle s'exprime alors comme

$$W_{\text{cycle}} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} (P_1(V_B - V_C) + P_2(V_D - V_A)) < 0$$

Et le rendement est donné par

$$\rho = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{B \rightarrow C}} = 1 - \frac{P_2 V_D - V_A}{P_1 V_C - V_B} = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

4 Théorie cinétique des gaz

Hypothèse d'ergodicité La moyenne dans le temps d'une grandeur physique est équivalente à sa moyenne sur tous les états microscopiques (position et vitesse des molécules) compatibles avec les contraintes macroscopiques imposées au système (les molécules peuvent par exemple être confinées dans une enceinte de volume V).

Loi de Graham Le temps de fuite est proportionnel à la racine carrée de la masse des molécules.

Théorème de Poincaré Un système en mécanique (classique) finit toujours par revenir à un état microscopique aussi voisin que l'on le souhaite de son état initial.

4.1 Étude statistique d'un gaz

Nous faisons les hypothèses suivantes :

- Nous étudions un gaz parfait,
- Nous étudions un système globalement au repos et qui n'est pas soumis à un champ extérieur pour négliger tout type d'énergie hormis l'énergie interne U ,
- On néglige l'énergie de structure $\mathcal{E}_{\text{struc}}^{\text{micro}}$,
- On suppose que l'énergie d'interaction est négligeable par rapport à l'énergie cinétique ($\mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{micro}} \ll \mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}}$),
- On suppose que le système est homogène et isotrope.

Nous définissons une *fonction de densité de probabilité des vitesses* $f(v_x, v_y, v_z)$ telle que le nombre moyen de particules ayant des vitesses dont les composantes se trouvent respectivement dans les intervalles $[v_x, v_x + dv_x]$, $[v_y, v_y + dv_y]$ et $[v_z, v_z + dv_z]$ est donné par

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$$

Nous avons

$$f(\vec{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{d}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (1)$$

où d est la dimension de l'espace de vitesse sur lequel on intègre. Cette fonction est aussi appelée *distribution de Maxwell-Boltzmann*. On voit que $f(\vec{v})$ ne dépend que de $|\vec{v}|$. **Attention** : ce n'est pas pour ça que $f(\vec{v}) = f(|\vec{v}|)$.

Cette constante devant normalise la densité de probabilité à N tel que

$$N = \int_{\mathbb{R}^d} f(v) d^d v$$

Soit une fonction $g(\vec{v})$, on détermine plusieurs quantités associées à celle-ci :

La *moyenne* est définie comme

$$\langle g(\vec{v}) \rangle = \frac{1}{N} \int_{\mathbb{R}^d} g(\vec{v}) f(\vec{v}) d^d v$$

Pour la *vitesse moyenne* dans un espace à trois dimensions on donc

$$\bar{v} = \langle |\vec{v}| \rangle = \frac{1}{N} \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{v}| f(|\vec{v}|) d^3 v$$

L'*écart-type* est défini comme

$$\Delta g(\vec{v}) = \sqrt{\langle (g(\vec{v}) - \langle g(\vec{v}) \rangle)^2 \rangle}$$

La *variance* est définie comme

$$(\Delta g(\vec{v}))^2$$

La *vitesse la plus probable* correspond au maximum de la fonction $f(|v|)$ ($\neq f(\vec{v})$). Il faut donc faire un changement de variable de façon à ce que $f(\vec{v}) = f'(|\vec{v}|)$.

FORMULAIRE D'INTÉGRATION	
$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$	$\int_0^\infty x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}$
$\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2}$	$\int_0^\infty x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$
$\int_0^\infty x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \alpha^{-5/2}$	$\int_0^\infty x^5 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{\alpha^3}$
$\int_0^\infty x^6 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{15}{16} \sqrt{\pi} \alpha^{-7/2}$	$\int_0^\infty x^7 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{\alpha^4}$

La distribution de Boltzmann permet d'obtenir plusieurs autres quantités importantes. Dans un cylindre de base $\sigma = \pi d^2$, on a le *libre parcours moyen*

$$l = \frac{\bar{v}}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

De là on trouve facilement la *distance moyenne* entre les molécules

$$l_n = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = n^{-\frac{1}{3}}$$

Nous avons les ordres de grandeurs suivants

$$d \ll l_n \ll l \ll L$$

où L est la taille du système.

4.2 Équation de van der Waals

L'équation de van der Waals permet de décrire les gaz réels (en opposition aux gaz parfaits). On appelle b le *covolume*, c'est le volume d'une molécule de gaz. L'équation est la suivante

$$P = \frac{Nk_B T}{V - bN} - a \frac{N^2}{V^2}$$

où a est une grandeur liée au gaz concerné.

On a également une expression de l'énergie interne pour des gaz réels monoatomiques

$$U_{\text{mono}} = \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{aN^2}{V}$$

Pour les gaz polyatomiques, l'énergie interne prend toujours la forme $U = C_V T$ on a donc

$$U_{\text{poly}} = C_V T - \frac{aN^2}{V}$$

4.3 Théorème de l'équipartition de l'énergie

Théorème de l'équipartition de l'énergie Chaque terme quadratique de l'expression de l'énergie contribue pour $\frac{1}{2}Nk_B$ à

$$U = \int \mathcal{E} f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

Pour un gaz diatomique à particules ponctuelles on a donc

$$\mathcal{E}(\vec{v}) = \underbrace{\frac{mv^2}{2}}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{\frac{kx_{\text{vib}}^2}{2} + \frac{kv_{\text{vib}}^2}{2}}_{\text{énergie de vibration}} + \underbrace{\frac{I_1(\omega_{\text{rot}}^1)^2}{2} + \frac{I_2(\omega_{\text{rot}}^2)^2}{2}}_{\text{énergie de rotation}}$$

où x_{vib} est la variation de la distance entre les deux atomes par rapport à la distance d'équilibre, I_1 et I_2 les moments d'inertie associés aux mouvements de rotation de la molécule, $(\omega_{\text{rot}}^1)^2$ et $(\omega_{\text{rot}}^2)^2$ sont les vitesses angulaires correspondantes.

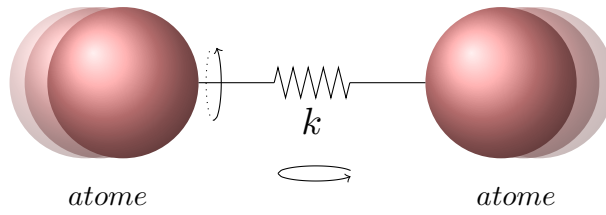


FIGURE 5 – Molécule d'un gaz diatomique

5 Systèmes multiphasiques et transition de phase

Règle des phases de Gibbs Le nombre de variables intensives N_{int} nécessaires pour caractériser un système composé de N_s espèces chimiques pouvant se trouver dans N_ϕ phases différentes et participant à N_c réactions chimiques indépendantes est

$$N_{\text{int}} = N_s + 2 - N_\phi - N_c$$

5.1 Phases et nominations

On définit un *phase* comme une partie homogène du système.

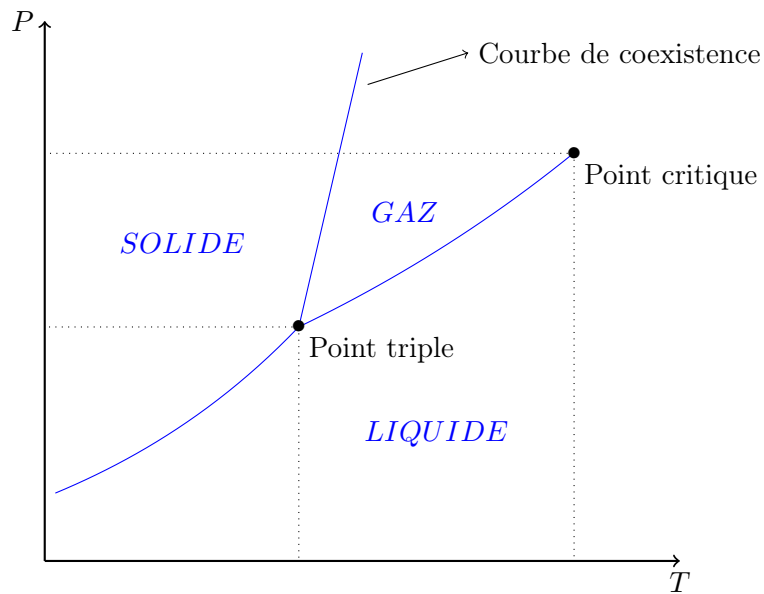


FIGURE 6 – Diagramme de phases

Chaque *transition de phase* à un nom spécifique.

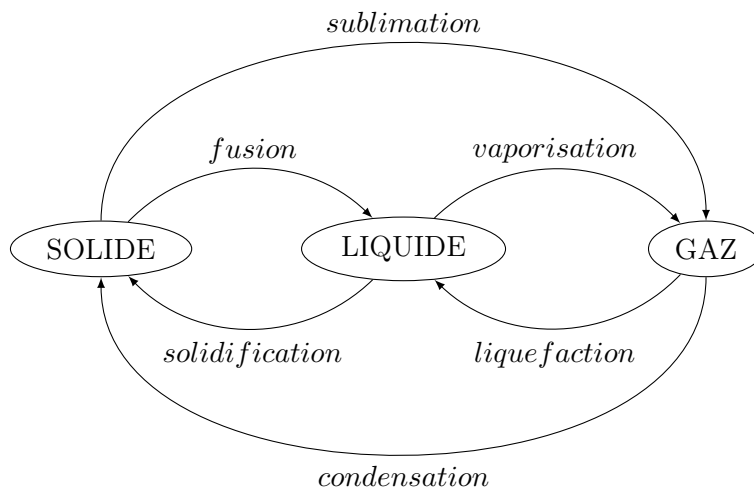


FIGURE 7 – Transitions de phases

Les phases ont aussi des propriétés différentes.

SOLIDE	LIQUIDE	GAZ
phases condensées (difficilement compressibles)		phase raréfiée
$\sim 10\text{g/cm}^3$	$\sim 1\text{g/cm}^3$	$\sim 10^{-3}\text{g/cm}^3$
structure ordonnée	structure désordonnée	
liaison inter-atomiques fortes	liaisons inter-moléculaires	molécules \sim libres

5.2 Clausius-Clapeyron, énergie libre et ordres de transition

On appelle *transition du premier ordre* une transition de phase qui implique une discontinuité dans la dérivé première d'un potentiel thermodynamique. C'est le cas par exemple de la transition liquide-gaz. Dans ce cas-ci, la discontinuité se situe dans les capacités calorifiques (donc dans la dérivé des entropies). Ceci implique l'existence d'une chaleur latente.

On appelle *transition du deuxième ordre* les transitions faisant apparaître des discontinuités dans les dérivés secondes des potentiels. Les transitions du second ordre sont expliquées par la théorie de Landau sur les exposants critiques (dont nous ne parlerons pas ici étant donné qu'il s'agit d'un formulaire et que ça n'aurait pas trop de sens de ne donner que certaines étapes du développement).

On définit les valeurs

$$s = \frac{S}{N}, \quad u = \frac{U}{N}, \quad h = \frac{H}{N} \quad \text{et} \quad v = \frac{V}{N}$$

Considérons α et β , deux phases quelconques, on a alors

$$\text{Équation de Clausius-Clapeyron : } \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\mu_\alpha = \mu_\beta} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta}$$

La *chaleur latente* mesure la quantité de chaleur nécessaire pour passer d'une phase à l'autre.

$$\text{Chaleur latente de transition : } \mathcal{L}^{\alpha \rightarrow \beta} = T(s_\beta - s_\alpha) = -\mathcal{L}^{\beta \rightarrow \alpha}$$

La l'équation de Clausius - Clapeyron se réécrit donc

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\mu_\alpha = \mu_\beta} = \frac{\mathcal{L}^{\alpha \rightarrow \beta}}{T(v_\beta - v_\alpha)} = \frac{\mathcal{L}^{\alpha \rightarrow \beta}}{k_B T^2}$$

où la dernière égalité n'est vraie que dans l'approximation des gaz parfaits. Le long de la ligne de coexistence¹ entre la phase liquide et la phase gazeuse, on appelle $\mathcal{L}^{\text{liquide} \rightarrow \text{gazeux}} = \mathcal{L}^{\text{vap}}$ la chaleur latente de vaporisation, on a

$$P_\phi(T_2) = P_\phi(T_1) \exp\left(-\frac{\mathcal{L}^{\text{vap}}}{k_B} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

De même pour la ligne de coexistence entre solide et gaz.

La chaleur latente de vaporisation \mathcal{L}^{vap} est aussi appelée *enthalpie de vaporisation*.

Ceci se déduit du fait que

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{vap}} &= u_{\text{gaz}} + Pv_{\text{gaz}} - u_{\text{liquide}} - Pv_{\text{liquide}} \\ &= h_{\text{gaz}} - h_{\text{liquide}} \end{aligned}$$

Notons deux relations utiles obtenues à partir de formules ci-dessus

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} = -s, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} = v$$

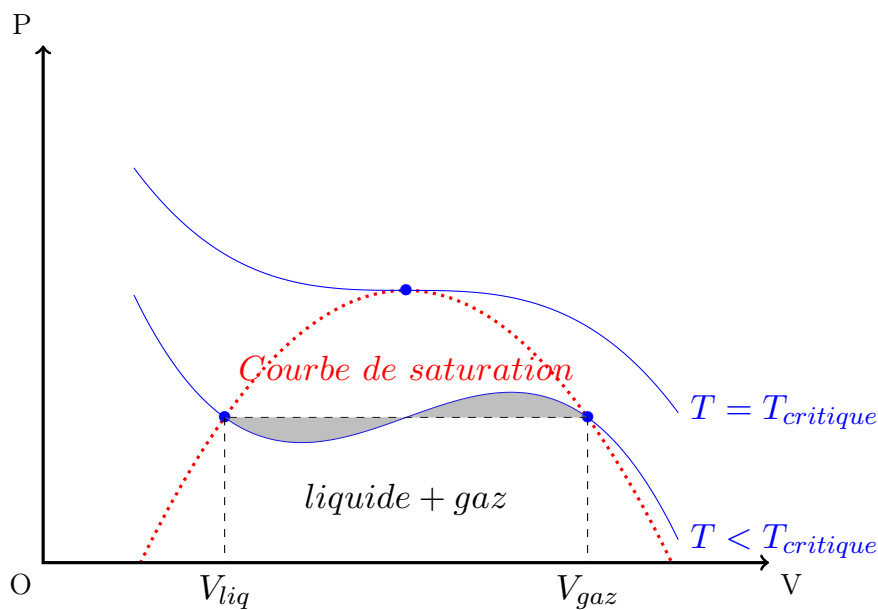


FIGURE 8 – Pression en fonction du volume à différentes températures

1. On indique cela par le symbole ϕ en indice

6 Systèmes diélectriques et magnétiques

6.1 Rappels d'électromagnétisme

Les *équations de Maxwell* peuvent être groupées en deux ensembles

$$\begin{array}{l} \text{Présence de matière} \\ \text{Pas nécessairement de matière} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{Maxwell-Gauss : } \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \text{Maxwell-Ampère : } \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \text{Maxwell-Thomson : } \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \\ \text{Maxwell-Faraday : } \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \end{array} \right.$$

où ϵ_0 est la *permittivité du vide* et $c = 299\,792\,458 \text{ ms}^{-1}$ la *vitesse de la lumière*.

Les solutions générales de ces équations peuvent s'écrire en terme d'un *potentiel scalaire* ϕ et d'un *potentiel vecteur* \vec{A} comme

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\vec{\nabla}\phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A} \end{aligned}$$

Les champs \vec{E} et \vec{B} sont donc déterminés par \vec{A} et ϕ , cependant les 4 fonctions qu'ils regroupent sont redondantes. Cela se traduit par ce qu'on appelle *l'invariance de jauge*. C'est-à-dire qu'un champ \vec{E} déterminé par ϕ et un champ \vec{B} déterminé par \vec{A} seront les mêmes pour tous les potentiels définis par

$$\begin{aligned} \vec{A}' &= \vec{A} + \nabla\psi \\ \phi' &= \phi - \frac{\partial\psi}{\partial t} \end{aligned}$$

où ψ est une fonction différentiable quelconque.

En prenant la *jauge de Coulomb* définit par

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$$

on obtient

$$\text{Équation de Poisson : } \nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

De manière similaire on a la *jauge de Lorenz* définie par

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial\phi}{\partial t} = 0$$

qui est plus adaptée à l'étude d'ondes électromagnétiques.

En effet, en l'absence de charges, les équations de Maxwell peuvent s'écrire sous la forme d'équation d'onde :

$$\text{Équations de d'Alembert : } \left\{ \begin{array}{l} c^2 \nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \\ c^2 \nabla^2 \vec{A} = \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} \end{array} \right.$$

La dérivée de l'équation de Maxwell-Gauss entraîne la relation suivante

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

On définit la *densité moyenne de charge* dans un volume δV située en \vec{r} comme

$$\rho(\vec{r}, t) = \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{\delta Q(\delta V)}{\delta V}$$

où $\delta Q(\delta V)$ est la quantité de charge contenue dans le volume δV .

On déduit de cette expression que la charge contenue dans un volume V est donnée par

$$Q(V) = \int_V \rho(\vec{r}, t) dV$$

Cette formule est valable lors de distributions de charges continue, mais pour les distributions discrètes il faut introduire la *distribution de Dirac* δ ayant les propriétés suivantes

$$\int_V \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) dV = 1$$

$$\int_V \phi(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) dV = \phi(\vec{r}_0)$$

où $\phi(\vec{r})$ est une fonction quelconque et où $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0)$. Contrairement à une fonction ordinaire, la distribution de Dirac (qui n'est pas une fonction) a des unités ($1/m^3$).

Cette distribution présente également la propriété

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{r} \neq \vec{r}_0 \\ +\infty & \text{si } \vec{r} = \vec{r}_0 \end{cases}$$

A partir de laquelle on obtient la densité de charge pour une charge ponctuelle q :

$$\rho(\vec{r}, t) = q \delta(\vec{r} - \vec{r}_0(t))$$

Pour plusieurs charges ponctuelles nous avons

$$\rho(\vec{R}, t) = \sum_n q_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t))$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{v}_n(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t))$$

où \vec{j} est la *densité de courant*, c'est-à-dire le nombre de charge traversant une surface Σ par unité de temps. De cette manière on a

$$I = \int_{\Sigma} \vec{j}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{\Sigma}$$

La force s'appliquant sur une charge située en \vec{r} est appelée *force de Lorentz* et est donnée par

$$\vec{\mathcal{F}}_n = q_n (\vec{E}(\vec{r}_n) + \vec{v}_n \times \vec{B}(\vec{r}_n))$$

En prenant la *densité de polarisation* comme suit

$$\vec{\rho}'(\vec{r}) = \rho(\vec{r})\delta\vec{r}$$

avec $\delta\vec{r} = \vec{r} - \vec{r}_0$.

On peut alors définir la *polarisation* comme

$$\vec{\mathcal{P}} = \int_V \vec{\rho}'(\vec{r}) dV$$

dans le cas d'une distribution de charges continue. Et comme

$$\vec{\mathcal{P}} = \sum_n q_n \delta\vec{r}_n$$

pour une distribution de charge discrète.

La force électromagnétique dérive d'un potentiel donnée par

$$\mathcal{E}_{\text{elec}} = -\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0)$$

Une variation de polarisation se voit associé un travail

$$\delta W_{\text{elec}} = -d\mathcal{E}_{\text{elec}}$$

De la même manière, la *densité de courant de polarisation* se définit comme

$$\vec{j}_{\text{pol}} = \frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t}$$

Et la *densité de charge volumique de polarisation* et la *densité de charge surfacique de polarisation* sont définis comme

$$\begin{aligned} \rho_{\text{pol}} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{P}} \\ \sigma_{\text{pol}} &= \vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{n} \end{aligned}$$

De manière similaire, pour le magnétisme on définit le *vecteur d'aimantation*

$$\vec{\mathcal{M}} = \frac{1}{2} \int_V \delta \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r}) dV$$

La *densité d'aimantation*

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \delta \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r})$$

La *force magnétique* dérive alors d'un potentiel (dans le cas où \vec{B} varie peu dans l'espace) donné par

$$\mathcal{E}_{\text{mag}} = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}(\vec{r}_0)$$

La variation d'aimantation se voit donc également associée à un travail qui s'exprime comme

$$\delta W_{\text{mag}} = -d\mathcal{E}_{\text{mag}}$$

Nous appelons *courant d'aimantation* la quantité

$$\vec{j}_m = \vec{\nabla} \times \vec{m}$$

Ces différentes quantités sont reliées par

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{\text{libre}}}{\epsilon_0} + \frac{\rho_{\text{pol}}}{\epsilon_0}$$

Il reste encore à définir deux notions importantes, à savoir l'*excitation électrique* $\vec{\mathcal{D}}$ et l'*excitation magnétique* $\vec{\mathcal{H}}$,

$$\vec{\mathcal{D}} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{\mathcal{P}}$$

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{m}$$

Ce qui permet d'avoir les relations suivantes

$$\text{Équation de Maxwell-Gauss : } \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{D}} = \rho_{\text{libre}}$$

$$\text{Équation de Maxwell-Ampère : } \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{H}} = \vec{j}_{\text{libre}} + \vec{j}_{\text{dép}}$$

où $\vec{j}_{\text{dép}}$ étant le *courant de déplacement* défini par

$$\vec{j}_{\text{dép}} = \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t}$$

Les deux autres équations restent inchangées étant donné qu'elles ne dépendent pas de la présence de matière. Pour un matériau paramagnétique, homogène et isotrope, la *loi de Curie* donne la relation suivante

$$\vec{\mathcal{M}} = \frac{C}{T} \vec{B}$$

où C est une constante positive.

6.2 Milieux diélectriques et magnétiques

Lorsque le système considéré n'est pas dans le vide, il est nécessaire d'exprimer certaines constantes relatives au milieu en question.

De cette manière on peut ré-exprimer les densités de polarisation et d'aimantation comme

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{P}} &= \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \\ \vec{\mathcal{M}} &= \chi_m \vec{\mathcal{H}} \end{aligned}$$

où χ_e est la *susceptibilité électrique* du milieu et χ_m la *susceptibilité magnétique du milieu*.

On ré-exprime également les quantités suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{D}} &= \epsilon \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu \vec{\mathcal{H}} \end{aligned}$$

où $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e) > \epsilon_0$ est la *permittivité diélectrique* du milieu et $\mu = \mu_0(1 + \chi_m)$ est la *perméabilité magnétique* du milieu.

6.3 Champ électromagnétique à la surface entre deux milieux

À l'interface entre deux milieux nous avons les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{1T} &= \vec{E}_{2T} \\ \vec{B}_{1N} &= \vec{B}_{2N} \\ \vec{\mathcal{D}}_{1N} - \vec{\mathcal{D}}_{2N} &= \sigma_{\text{libre}} \vec{n}_{2 \rightarrow 1} \\ \vec{\mathcal{H}}_{1T} - \vec{\mathcal{H}}_{2T} &= \vec{j}_{\text{libre}}^{\text{surf}} \times \vec{n}_{2 \rightarrow 1} \end{aligned}$$

où σ_{libre} est la densité surfacique des charges libres et $\vec{j}_{\text{libre}}^{\text{surf}}$ est le courant de surfacique associé aux charges libres.

6.4 Thermodynamique et électromagnétisme

Cette section est consacrée aux conséquences de la présence d'un champ électromagnétique dans le système considéré.

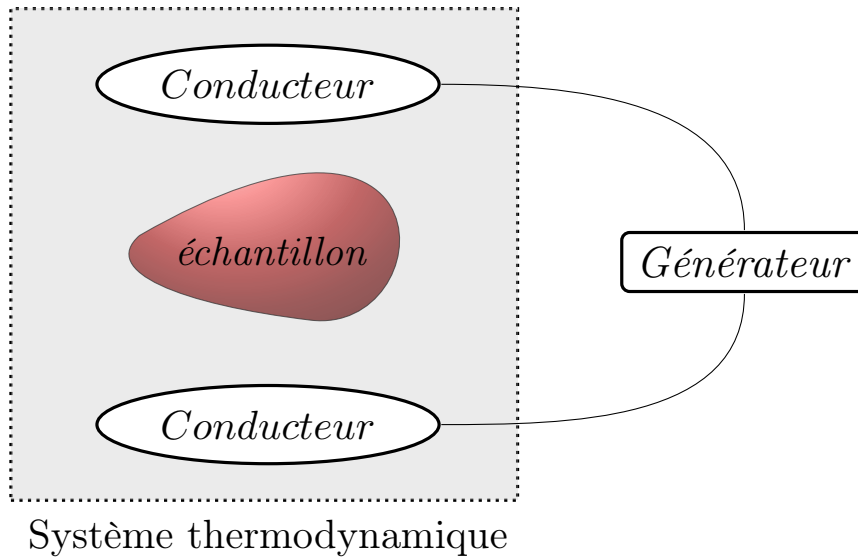


FIGURE 9 – Échantillon soumis à un champ électromagnétique

Le travail apporté par ce champ est

$$\delta W_{\text{em}}^{\text{tot}} = \int_V \left(\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{B} + \vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{D}} \right) dV$$

La variation infinitésimale d'énergie interne pour une transformation réversible s'exprime donc de la manière la plus générale comme

$$dU = TdS - PdV + V\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{B} + V\vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{D}} + \mu dN$$

7 Rayonnements

7.1 Formules générales

Un *corps noir* est un corps qui absorbe intégralement tout rayonnement incident. Si γ_a est la quantité de rayonnement absorbée par la paroi, γ_t la quantité transmise à la paroi et γ_r la quantité réfléchie, la *loi de Kirchhoff* établit que $\gamma_a + \gamma_t + \gamma_r = 1$.

Pour un corps noir, $\gamma_a = 1$. Un corps noir possède également les propriétés suivantes :

1. Le spectre² du rayonnement émis par un corps noir est universel. Il ne dépend ni de la forme, ni de la taille, ni de la nature du corps.
2. La longueur d'onde pour laquelle le rayonnement est maximal est donnée par

$$\text{Loi de déplacement de Wien : } \lambda_{\text{max}}(\text{cm}) = \frac{0.29}{T}$$

3. La densité d'énergie totale du rayonnement est donnée par

$$\text{Loi de Stefan : } \frac{U}{V} = sT^4$$

où $s = 7.56 \times 10^{-16} \text{JK}^{-4}\text{m}^{-3}$ est appelée *constante de Stefan*

2. Distribution de l'énergie en fonction de la fréquence

Grâce au théorème de l'équipartition de l'énergie et à l'énergie moyenne du champ électromagnétique nous pouvons extraire la *densité d'énergie du rayonnement de corps noir* par unité de volume

$$\text{Formule de Rayleigh-Einstein-Jeans : } u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

On déduit de cette formule qu'à hautes fréquences l'énergie diverge, ce qu'on appelle la *catastrophe ultra-violette*. A laquelle remédie Planck en modifiant la formule

$$\text{Formule de Planck : } u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

avec $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js la constante de Planck. Cette modification fournit une nouvelle expression pour la constante de Stefan

$$s = \frac{8\pi k_B^4}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^3}$$

L'énergie d'un photon s'exprime maintenant comme suit

$$\text{Formule de Planck-Einstein : } \mathcal{E}_{\text{photon}} = h\nu$$

Le calcul de la pression exercée par un *gaz à photon* peut s'effectuer de manière similaire à celui d'un gaz parfait de molécules. De même, en manipulant les potentiels et en utilisant les relations de Maxwell, il est possible de trouver l'expression de l'entropie d'un tel gaz.

$$P = \frac{1}{3} s T^4$$

$$S = \frac{4}{3} s T^3 V$$

7.2 Moteur à photons

Un moteur à photon est en fait un cycle de Carnot avec un gaz à photons. Il est possible de montrer que le rendement de tels moteurs est le même que pour un moteur thermique. Le théorème de Carnot est donc aussi valide pour les gaz de photons.

8 Thermodynamique hors équilibre

8.1 Approximation, équation de Reynolds et conservations

Si L est la distance qu'on veut considérer et l est le libre parcours moyen des particules, il faut $L \gg l$. On définit le *nombre de Knudsen* comme

$$Kn = \frac{l}{L}$$

Lorsqu'on étudie, il est nécessaire de définir une quantité associée à un élément de fluide qui représente une certaine extension spatiale comme suit

$$Q = \int_V q(\vec{r}, t)$$

où $q(x, t)$ est une quantité quelconque.

Lors d'une intégration avec des bornes dépendantes du temps, la *formule de Leibniz* s'avère très utile

$$\frac{d}{dt} \int_{x_1(t)}^{x_2(t)} q(x, t) dx = \int_{x_1(t)}^{x_2(t)} \frac{\partial q(x, t)}{\partial t} dx + q(x_2(t), t) \frac{dx_2(t)}{dt} - q(x_1(t), t) \frac{dx_1(t)}{dt}$$

En utilisant notamment cette formule nous trouvons la relation suivante

$$\frac{D Q(V(t), t)}{Dt} = \frac{d Q(V(t), t)}{dt} + \oint_{\Sigma(t)} q(\vec{r}, t)(\vec{v} - \vec{v}_\Sigma) \cdot d\vec{\Sigma}$$

où \vec{v}_Σ est la vitesse de la surface qui délimite de volume V et \vec{v} la vitesse du fluide. La notation $\frac{D}{Dt}$ est appelée *dérivée particulaire*. Elle sert à indiquer que le volume $V(t)$ se déplace avec le fluide.

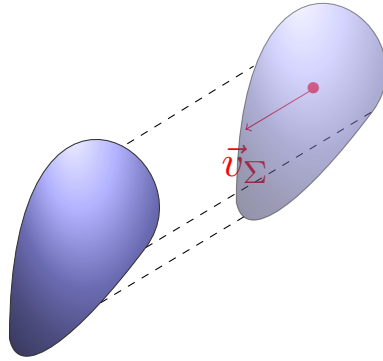


FIGURE 10 – Volume de surface Σ en déplacement

Toute loi de conservation d'une quantité sous la forme : variation temporelle - divergence d'un flux + terme de source. Pour les fluides nous avons

$$\text{Conservation de la masse : } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}\rho) = 0$$

L'évolution du volume peut également être estimée par

$$\text{Conservation du volume : } \frac{dV(t)}{dt} = \int_{V(t)} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} dV$$

8.2 Bilan local d'énergie

La *densité d'énergie cinétique* d'une particule de fluide de densité locale ρ est donnée par

$$\mathcal{E}_{\text{cin}} = \int_{V(t)} \frac{\rho v^2}{2} dV$$

Dans la suite nous supposons que le fluide peut-être décrit par *l'équation d'Euler*

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} = \vec{f}^V - \vec{\nabla} P$$

où \vec{f}^V désigne l'ensemble des forces de volume comme la pesanteur.

La *densité d'énergie totale* peut alors s'écrire comme

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{cin}} + \mathcal{E}_{\text{int}} = \int_{V(t)} \rho \left(\frac{1}{2} v^2 + e \right)$$

où on introduit l'énergie locale e par unité de masse. Pour les gaz parfait et les liquides on a

$$e = c_V T$$

En repartant du premier principe et après quelques développements, on peut écrire

$$\partial_t \left(\rho e + \frac{\rho}{2} v^2 \right) = -\partial_j \left[\underbrace{\left(\rho e + \frac{\rho}{2} v^2 + P \right) v_j}_A + \underbrace{\mathcal{J}_j}_B \right] + f_J^V v_j$$

On reconnaît le paterne qu'une équation de conservation. Le terme A correspond au *transport convectif* de l'énergie. Ce terme est nul si le fluide est au repos. Le terme B correspond au *transport conductif*. En réutilisant les équations de conservation nous obtenons

$$\text{Bilan local d'énergie : } \rho \frac{de}{dt} = \rho \partial_t e + \rho v_j \partial_j e = -P \partial_j v_j - \partial_j \mathcal{J}_j$$

8.3 Loi de Fourier

Supposons que le fluide est isotrope, alors $\lambda_{ij} = \lambda \delta_{ij}$ où λ est la *conductivité thermique* du fluide. Le *flux de chaleur* est donné par

$$\text{Loi de Fourier : } \vec{\mathcal{J}} = -\lambda \vec{\nabla} T$$

$\vec{\mathcal{J}}$ est le *flux* de chaleur.

L'*intensité de chaleur* est donnée par

$$I_Q = \frac{dQ}{dt} = \int_{\Sigma} \vec{\mathcal{J}} \cdot d\vec{\Sigma}$$

Attention à ne pas confondre avec le courant électrique. Les unités de I_Q sont les watts et $\frac{dQ}{dt}$ est la variation de chaleur en fonction du temps.

Toujours en supposant le milieu isotrope, on trouve

$$\mathcal{J}_x = -\frac{1}{3} \frac{C_V l \bar{v}}{V} \frac{\partial T}{\partial x}$$

où \bar{v} est la vitesse moyenne des molécules. Les expressions sont analogues pour \mathcal{J}_y et \mathcal{J}_z . La conductivité thermique d'un gaz est alors donnée par

$$\lambda = \frac{1}{3} \frac{C_V l \bar{v}}{V}$$

Que nous pouvons reformuler en utilisant l'expression du libre parcours moyen par

$$\lambda = \frac{2}{3\pi^{3/2} d^2} \frac{C_V}{N} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

8.4 Équation de la chaleur

L'*équation de la chaleur* s'écrit sous la forme

$$\partial_t T + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \kappa \nabla^2 T + \sigma_v$$

où σ_v est le terme lié à la présence de source de chaleur et $\kappa = \frac{\lambda}{\rho c_v}$ est la *diffusion thermique*. Le terme $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$ représente le *transport convectif* de chaleur.

Dans certaines situations, les solutions de l'équation peuvent s'exprimer en fonction d'une intégrale qui ne possède pas de primitive. On définit la fonction *erf* (error function) qui est un exemple de fonction ne possédant pas de primitive

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

La propagation de la chaleur est gouvernée par le rapport suivant

$$\text{Nombre de Péclet : } Pe = \frac{vL}{\kappa}$$

Pour des petites valeurs, le transport de chaleur se fera majoritairement par diffusion et, au contraire, pour des grandes valeurs, la chaleur se transporte par convection.