

Thermodynamique.



(I) Premier principe de la thermo.

* Système : portion de l'espace délimitée par une surface fermée.

* Système fermé : système n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur.

* Chaleur reçue par un système :

$$\text{chaleur} = \text{travail}_{\text{microscopique}} - \text{travail}_{\text{macroscopique}}$$

* Energie interne d'un système :

$$U = E_{c, \text{micro}} + E_{p, \text{interactions}}$$

↑
Agitation
thermique

↑ Forces d'interaction
entre les molécules du
système.

* Paramètres d'état : La thermodynamique postule qu'un système physique peut être décrit de manière pertinente par un petit nombre de grandeurs physiques macroscopiques appelées paramètres d'état.

→ intensifs : ne dépendant pas de la taille du système. ($P, T, \vec{E}, \vec{B} \dots$)

→ extensifs : dépendant de la taille du système ($V, m, n \dots$)

→ additifs : si on divise le système en plusieurs sous-systèmes, le paramètre total est la somme des paramètres correspondants des sous-systèmes. (V, m, n **MAIS PAS U**)

↑ seul pour un GP

* Equation d'état : relation entre les paramètres d'état d'un système, qui traduit des propriétés physiques de celui-ci.

Exemples : • Loi des Gaz Réels :
(Boyle-Mariotte)

$$PV_{\text{mol}} = RT$$

• Loi de Curie :

$$\vec{M} = C^{\text{th}} \frac{\vec{B}}{T}$$

↑
Aimantation

↑
Champ
Magnétique

• Modèle du Gaz de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V_{\text{mol}}^2}\right)(V_{\text{mol}} - b) = RT$$

* Fonction d'état : équation d'état "moins accessible", qui fait intervenir une grandeur non mesurable directement.

Exemple : $U_{\text{mol}} = \frac{3}{2} RT$ pour un GP monoatomique.

1^{er} principe de la thermodynamique :

On considère un système fermé, échangeant de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de travail W et de chaleur Q au cours d'une transformation entre 2 instants. Alors l'énergie interne U de ce système est une fonction d'état extensive et :

$$\Delta(E_c^{\text{macro}} + E_p^{\text{macro}} + U) = W + Q$$

Si la transformation est infinitésimale : $d(E_c^{\text{macro}} + E_p^{\text{macro}} + U) = \delta W + \delta Q$

• Pour un gaz parfait : $U = U(T)$ et on note $C_v = \frac{dU^{\text{mol}}}{dT}$

$H = U + PV = H(T)$ et on note $C_p = \frac{dH^{\text{mol}}}{dT}$

→ Relation de Mayer : $C_p - C_v = R$

Soit, en notant $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, $\gamma - 1 = \frac{R}{C_v}$

$\gamma = 1,4$ pour un GP diatomique (ie l'air)

→ Loi de Laplace : Pour un GP qui évolue de manière adiabatique et réversible alors la première principe et le LGP impliquent :

$$PV^\gamma = C^{\text{cte}}$$

• Pour une phase condensée : modèle de la phase condensée incompressible et inextensible $\Rightarrow$ le volume du système ne dépend ni de P ni de T .
L'équation d'état est alors $V = C^{\text{cte}}$

Pour ce modèle on a $U = U(T)$ et $H = H(T)$

et $C_v = C_p = C(T)$

Dans les conditions usuelles de T et P :

$$C_{\text{eau}}^{\text{mass}} = 4,18 \text{ kJ/K/kg}$$

II) Second principe de la thermodynamique.

Enoncé du 2nd principe :

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état S , appelée entropie, extensive et additive. Celle d'un système isolé ne peut que croître, pour être maximale à l'équilibre final.

À l'issue d'une transformation, la variation d'entropie entre l'état initial et l'état final du système est la somme de deux termes :

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_c$$

avec

$$\begin{cases} \Delta S_e = \oint \frac{\delta Q(n)}{T_{\text{ext}}(n)} \\ \Delta S_c \geq 0 \end{cases}$$

échange de chaleur avec le DE au point n de Σ
frontière du système

* Identités thermodynamiques :

$$dU = TdS - pdV$$

1^{re} identité thermo.

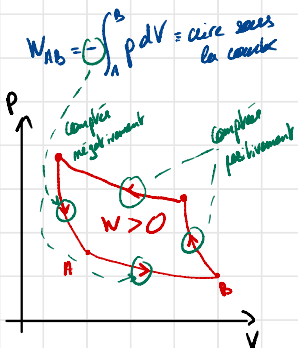
$$dH = TdS + VdP$$

2^{de} identité thermo.

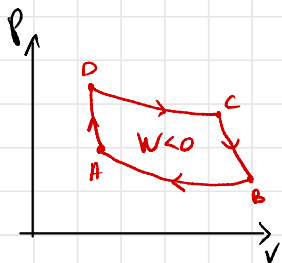
• Machines thermiques.

* Il n'existe pas de cycle moteur monotherme. (dém. = $\begin{cases} 1^{er} \text{ principe} + \text{moteur} + \text{cycle} \Rightarrow Q > 0 \\ 2^{nd} \text{ principe} + \text{cycle} + \text{monotherme} \Rightarrow Q < 0 \end{cases}$ C.E.F.D)

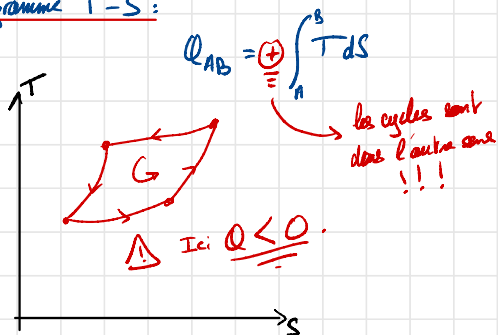
+ Diagramme de Clapeyron (p,V) :



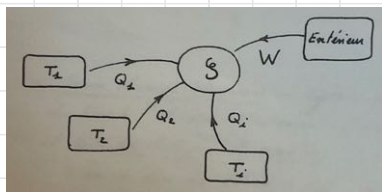
Abscisse : Règle de la main droite avec $W = \oint p dV$.



+ Diagramme T-S :



* Inégalité de Clausius :



Au cours d'un cycle :

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

et $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$ pour un cycle réversible.

* Transformations cycliques d'histoire :

- Principe de Carnot : une machine cyclique d'histoire ne peut fournir du travail que si elle reçoit de la chaleur d'une source chaude et cède de la chaleur à une source froide.

Démo = 1^{er} principe + 2nd principe sur un cycle.

- Rendement de Carnot :

$$\epsilon_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_S}{T_C} = \epsilon_{\text{rev}}$$

Pour un cycle non réversible :

$$\epsilon < \epsilon_{\text{Carnot}}$$

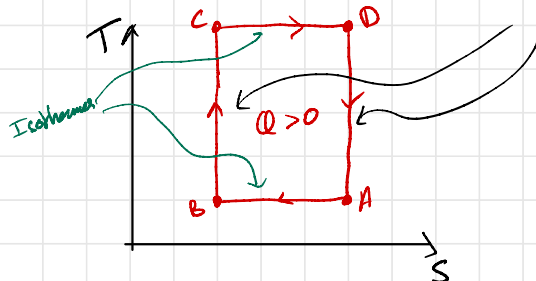
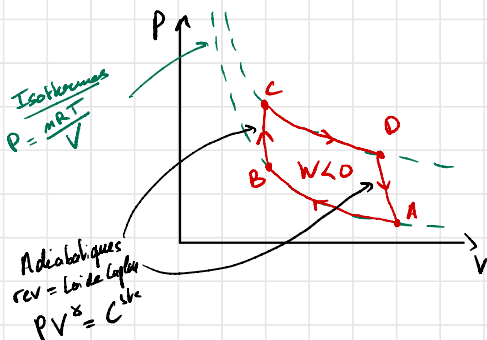
inégalité de Clausius

- Cycle de Carnot d'un GP = cycle d'histoire et réversible d'un GP.

→ 2 transformations isothermes réversibles (détente + compression).

→ 2 transformations adiabatiques réversibles (pour passer de T_C à T_S et inversement).

Adiab + Rev
= Isoentropique



- Fonctionnement en pompe à chaleur / machine frigorifique = on fournit du travail au système ($W > 0$) pour inverser le cas naturel de transfert thermique : $Q_S > 0$ / $Q_C < 0$.

+ Efficacité : $e = \frac{E_{\text{utile}}}{E_{\text{dépense}}} = \frac{Q_S}{W} \leq \epsilon_{\text{rev}} = \epsilon_{\text{Carnot}} = \frac{T_S}{T_C - T_S}$

III Le Second principe de la thermo (mais en + dur).

* Etat d'équilibre thermodynamique : Un système (Σ) est en équilibre thermodynamique si les variables d'état qui le caractérisent sont constantes (ne varient pas au cours du temps) et si les variables intensives qui le caractérisent sont uniformes.

⚠ Subtilité pour les systèmes composés.

* Paramètre intensif : $T(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = T(U, V, N)$

* Paramètre extensif : $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$

Énoncé du 2nd principe (Version Nagot) :

A tout système composé est associé une variable d'état S , fonction des variables extensives $S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2, \dots)$ telle que :

i) S est additive : $S(U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$

ii) S est extensive

iii) Pour un système composé isolé, S prend sa valeur maximale en l'absence de contraintes internes.

iv) $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} > 0$ $\leftarrow$ aura pour conséquence $T > 0$

v) S est une fonction concave : $S(tX_1 + (1-t)X_2) \geq tS(X_1) + (1-t)S(X_2)$ $\leftarrow$ Points de l'espace (U, V, N)
Lien à la stabilité, important pour les transitions de phase.

* Définition de la température thermodynamique :

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

$\Rightarrow T$ est un paramètre intensif.

(le rapport de 2 paramètres extensifs est intensif).

Équilibre thermique entre 2 systèmes :

$$\rightarrow T_1 = T_2$$

* Définition de la pression : $\left(\frac{P}{T}\right)(U, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N}$

Équilibre mécanique : $P_1 = P_2$

* Définition du potentiel chimique : $-\left(\frac{\mu}{T}\right)_{U, V} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, V}$

Équilibre chimique : $\mu_1 = \mu_2$

* Équations d'état : $T = f(U, V, N)$, $P = g(U, V, N)$ et $\mu = h(U, V, N)$

$\rightarrow$ Caractérisent les états d'équilibre.

* Equation d'Euler : $S = \frac{U}{T} + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N$ (dimo : considérer la fonction $S_\lambda = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$ et calculer $(\frac{\partial S}{\partial \lambda})_{U, V, N}$ de 2 manières.)

Principe : 3 équations d'état connues + équation d'Euler $\Rightarrow S(U, V, N)$ connue.
 2 équations d'état connues + équation d'Euler $\Rightarrow S(U, V, N)$ connue à une constante près.

* Relation de Gibbs - Duham : $0 = U d(\frac{1}{T}) + V d(\frac{P}{T}) - N d(\frac{\mu}{T})$ (dimo : $ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv - \frac{\mu}{T} dn$ on différencie et on multiplie par T $\rightarrow$ CERO)

Cette relation signifie que pour un système simple à r composants, il y aura $r+1$ paramètres indépendants (degrés de liberté). Au dessus, on a 1 composant $\rightarrow$ la donnée de 2 paramètres parmi P, T et μ fixe la 3^{ème}.

* Energie interne : S fonction ^{strictement} croissante de U .
 $\hookrightarrow$ on peut "inverser" $S(U, V, N)$ en $U(S, V, N)$ (bijection tu coco).

$\Rightarrow \left(\begin{array}{l} dU = TdS - PdV + \mu dN \\ U(S, V, N) = TS - PV + \mu N \end{array} \right) \Rightarrow SdT - VdP + Nd\mu = 0$ Gibbs - Duham.

• Propriété importante : différentielle exacte $\Leftrightarrow$ égalité des dérivées croisées.

IV) Forme tout.

- 1^{ère} loi de Joule (= loi de Joule et Gay-Lussac) : Un gaz suit la 1^{ère} loi de Joule lorsque son énergie interne ne dépend que de la température : $dU = C_v dT$
- 2^{ème} loi de Joule (= loi de Joule-Thomson) : idem mais avec l'enthalpie : $dH = C_p dT$
 $\Rightarrow$ Un GP suit les 2 lois de Joule.

• Principe zéro de la thermodynamique : 2 systèmes en équilibre thermique avec un même 3^{ème} système sont en équilibre thermique l'un avec l'autre.

• 3^{ème} principe de la thermodynamique (principe de Nernst) : La valeur de l'entropie de tout corps pur dans l'état de cristallin parfait est nulle à la température de 0K.

IV Potentiels thermodynamiques.

* Potential thermo = analogie avec la mécanique $\Rightarrow$ trouver une fonction qui permet de prévoir l'évolution du système / de trouver son état d'équilibre.

Transformation adiabatique.

Pour une évolution adiabatique,
la négentropie $(-S)$ est un potentiel thermodynamique.
 $(-S)$ ne peut que diminuer.
Un minimum de $(-S)$ est un état d'équilibre.

réalisable au pratique.

Transformation monotherme $\equiv$ température extérieure uniforme et constante T_e .

On note $F^* = U - T_e S$, alors $\left| \begin{array}{l} 1^{er} \text{ principe} \\ 2^{nd} \text{ principe} \end{array} \right. \Rightarrow dF^* \leq \delta W$ au cours d'une transfo infinitésimale.

Δ ce n'est pas une fonction d'état !

δW = travail fourni au système $\Rightarrow -\delta W$ travail récupérable $\Rightarrow -\delta W \leq -dF^* \Rightarrow -W_{1 \rightarrow 2} \leq F_1^* - F_2^*$

$\Rightarrow F_1^* - F_2^*$ est le travail maximum récupérable.

* Si la transfo est également isochore ($V = C^{th}$) : Alors $\delta W = 0 \Rightarrow$

$$dF^* \leq 0$$

Pour une évolution isochore monotherme
sans autre travail que celui de la pression,
l'énergie récupérable F^* est un potentiel thermodynamique.
 F^* ne peut que diminuer.
Un minimum de F^* est un état d'équilibre.

$F^* \equiv$ potentiel de Helmholtz.
 $F^* \equiv$ potentiel énergie libre.

Pour une transfo $1 \rightarrow 2$:

$$\Delta F^* = \Delta F$$

NAIS $F^* \neq F$ pendant la transfo.

Transformation monotherme et monobare : $T = T_e$ et $P = P_e$.

On note $G^* = U - T_e S + p_e V$, alors de même au cours d'une transfo : $dG^* \leq \delta W_{\text{autre}}$

$\Rightarrow -W_{\text{autre}, 1 \rightarrow 2} \leq G_1^* - G_2^* \Rightarrow G_1^* - G_2^*$ est le travail maximum récupérable $\equiv$ enthalpie récupérable.

Enfin, si $\delta W_{\text{autre}} = 0$ alors $dG^* \leq 0$.

Pour une évolution monotherme et monobare
sans autre travail que celui de la pression,
l'enthalpie récupérable G^* est un potentiel thermodynamique.
 G^* ne peut que diminuer.
Un minimum de G^* est un état d'équilibre.

$G^* \equiv$ potentiel énergie libre.
 $\equiv$ potentiel de Gibbs.

V Changements d'état.

Pour un corps pur l'équilibre disphase n'est possible que si il y a égalité des enthalpies libres molaires des deux phases : $g_1(p, T) = g_2(p, T)$. A une température T donnée, ceci n'est possible que pour une pression d'équilibre $p_e(T)$ fixée. Le système est monovariant ($\nu = 2 + 1 - 2 = 1$).

$$\hookrightarrow \text{on a alors } \mu_1(T, p_e(T)) = \mu_2(T, p_e(T))$$

Pour un corps pur en équilibre triphasé : $\nu = 2 + 1 - 3 = 0$.

Ceci n'est possible que si la pression et la température ont des valeurs telles que les potentiels chimiques des 3 phases soit égaux $\equiv$ point triple.

$$\begin{aligned} \text{Point triple de l'eau : } T_T &= 273,16 \text{ K} \\ P_T &\approx 613 \text{ Pa} \end{aligned}$$

← définition de l'échelle de Kelvin.

• Transitions du premier ordre : s'accompagne d'une chaleur latente de changement d'état $L_{1 \rightarrow 2}$.

$$\text{On a } \Delta h_{1 \rightarrow 2} = h_2(p_e(T), T) - h_1(p_e(T), T) = L_{1 \rightarrow 2}(T) \quad \text{= enthalpie molaire / molaire de changement d'état.}$$

$$\text{D'où } \Delta u_{1 \rightarrow 2} = \Delta h_{1 \rightarrow 2} - \int_1^2 p_e(T) d\nu = L_{1 \rightarrow 2} - p_e(T) \Delta \nu_{1 \rightarrow 2}$$

$$\text{Et } \Delta h_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}(T)}{T} \quad (\text{et évidemment } \Delta g_{1 \rightarrow 2} = 0).$$

$$\ast \text{ Evolution de } L_{1 \rightarrow 2} \text{ avec } T : \frac{dL}{dT} = \frac{dh_2}{dT} - \frac{dh_1}{dT} \Rightarrow \frac{dL}{dT} = c_2 - c_1$$

Démo pour une phase condensée incompressible et un gaz parfait, sinon $h = h(T)$ pas évident.

* Formule de Clapeyron :

$$L_{1 \rightarrow 2}(T) = T(\nu_2 - \nu_1) \frac{dp_e(T)}{dT}$$

$\Rightarrow L_{1 \rightarrow 2}$ "se lit" sur le graphe $P-T \Rightarrow$ c'est la tangente de la courbe d'équilibre.

Démo : on considère des points $(T, p_e(T))$ et $(T, p_e(T) + dp_e)$ sur la courbe d'équilibre.

$$\left. \begin{aligned} \text{Puisqu'on est à l'équilibre : } \mu_1(T, p_e) &= \mu_2(T, p_e) \\ \mu_1(T + dT, p_e + dp_e) &= \mu_2(T + dT, p_e + dp_e) \end{aligned} \right\} \Rightarrow d\mu_1 = d\mu_2 \quad \text{puis on utilise Gibbs-Duhem :}$$

$$d\mu = -s dT + \nu dp$$

• Transitions du second ordre : $L(T) = 0 \quad \forall T \Rightarrow$ formule de Clapeyron : $\Delta \nu_{2 \rightarrow 2} = 0$.

$$\text{Et on a donc } \Delta h = 0, \Delta u = 0, \Delta f = 0, \Delta g = 0, \Delta s = 0.$$

La transition se fait de manière continue.

Exemples : transitions paramagnétique / ferromagnétique, métal / supraconducteur, liquide visqueux / superfluide.

VI Coefficients calorimétriques.

* Propriétés thermodynamiques:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

= dilatation volumique

$$\alpha_P = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

= coeff relatif de pression

$$\kappa_V = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

= compressibilité isotherme

Ces 3 coeffs ne sont pas indépendants, ils traduisent les variations de l'équation d'état.

On a :

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

soit

$$\alpha_V = \alpha_P \kappa_T P$$

Démo : si $\phi(P, V, T) = 0$ est l'équation d'état, on écrit $d\phi = 0$ puis on raisonne à P, T pour $V = V(T, P)$ pour obtenir la relation.

* Coefficients calorimétriques : les coeffs calorimétriques permettent de calculer SQ_{rev} .

Sur un chemin quelconque, on a $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = SQ + SW$.

Sur un chemin réversible, $dU = SQ_{rev} - PdV$

$$\Rightarrow SQ_{rev} = C_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) dV$$

On écrit donc

$$\begin{aligned} SQ_{rev} &= C_V dT + \ell dV \\ SQ_{rev} &= C_P dT + h dP \end{aligned}$$

en variables $(T, V) \rightarrow$ ℓ est intensif.

en variables $(T, P) \rightarrow$ h est extensif.

Le calcul de ces coeffs est à connaître parfaitement :

$$\bullet dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{\ell}{T} dV \text{ donc } \frac{\ell}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

D'autre part $dF = -SdT - PdV$ ainsi : $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ par Schwarz.

D'où finalement

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P = \text{1^{ère} relation de Clapeyron.}$$

$$\bullet dS = \frac{C_P dT}{T} + \frac{h}{T} dP \text{ donc } \frac{h}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

D'autre part $dG = -SdT + VdP$ ainsi : $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ par Schwarz.

D'où finalement

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \text{2^{ème} relation de Clapeyron.}$$

$$\begin{aligned} \text{Pour un GP : } \ell &= P \\ h &= -V \end{aligned}$$

* Relations de Mayer généralisées :

Pour un système fermé de n moles :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = - \frac{T}{n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

$$C_P - C_V = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$