

Thermodynamique phénoménologique

I – Les deux principes

Les hypothèses de nature physique du modèle du gaz parfait monoatomique sont :

- LOI
- des molécules ponctuelles;
 - des molécules monoatomiques;
 - aucune interaction entre particules;
 - isotropie de l'espace.

Les hypothèses de nature statistique du modèle du gaz parfait monoatomique sont

- LOI
- le régime permanent est atteint;
 - le nombre de particules est suffisamment élevé;
 - le milieu considéré est uniforme.

La *température cinétique* d'un gaz parfait monoatomique s'écrit

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{où :}$$

- DÉF
- $\langle e_c \rangle$ est la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'une particule;
 - $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$ est la constante de BOLTZMANN.

La pression cinétique d'un gaz parfait monoatomique s'écrit

$$P_c = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad \text{où :}$$

- LOI
- n^* est la densité particulaire en m^{-3} ;
 - m est la masse d'une molécule;
 - u est la vitesse quadratique moyenne.

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit

$$P V = n R T \quad \text{où :}$$

- LOI
- P est la pression en Pa;
 - V est le volume en m^3 ;
 - n est la quantité de matière en mol;
 - $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits;
 - T est la température en K.

LOI Les gaz parfaits suivent les deux lois de JOULE.

LOI PREMIÈRE LOI DE JOULE
L'énergie interne ne dépend que de la température.

LOI DEUXIÈME LOI DE JOULE
L'enthalpie ne dépend que de la température.

DÉF
Un système est dit *thermoélastique* lorsque son comportement thermodynamique est entièrement décrit par les grandeurs P , V et T .

LOI L'énergie se conserve.

LOI À tout système fermé \mathcal{S} , il est possible d'associer une fonction d'état extensive notée U appelée *énergie interne* telle qu'entre deux états d'équilibre

$$dE = d(E_m + U) = \delta W + \delta Q \quad \text{où :}$$

- δW est le travail fourni par les forces extérieures non conservatives;
 - δQ est le transfert thermique fourni par l'extérieur.
-

LOI Il n'est pas possible ni de créer ni de détruire de l'énergie : elle ne peut que s'échanger ou changer de forme.

LOI À tout système fermé, il est possible d'associer une fonction d'état extensive, notée S , appelée *entropie* telle que :

- l'entropie augmente pour un système **isolé**;
 - l'entropie soit maximale à l'équilibre pour un système **isolé**.
-

LOI Pour un système fermé, l'entropie vaut

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{où :}$$

- k_B est la constante de BOLTZMANN;
 - Ω est le nombre de microétats accessibles.
-

DÉF
Une transformation est dite *réversible* lorsque filmée et projetée « à l'envers » elle demeure physiquement plausible.

La variation d'entropie d'un système fermé quelconque s'écrit

$$dS = S_e + S_c \quad \text{où :}$$

LOI

→ $S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{surf}}}$ est l'entropie échangée ;

→ $\delta S_c \geq 0$ est l'entropie créée, nulle si et seulement si la transformation est réversible.

LOI

Il n'est pas possible de *détruire* de l'entropie, il est seulement possible de la diminuer localement en l'envoyant ailleurs.

La température de surface vaut :

LOI

→ la température du système dans le cas d'une transformation réversible ;

→ la température du thermostat si le système est en contact avec un thermostat.

DÉF

Les transformations *mono* caractérisent l'extérieur.

DÉF

Les transformations *iso* caractérisent le système.

DÉF

Une transformation est dite *adiabatique* lorsque le système n'échange pas d'énergie par transfert thermique.

DÉF

La *capacité thermique à volume constant* C_V vaut par définition

$$C_V \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

DÉF

La *capacité thermique à pression constant* C_P vaut par définition

$$C_P \triangleq \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

LOI

Quel que soit le corps considéré, $c_P > c_V$.

Pour une transformation *isobare* nous avons

$$\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}} \quad \text{où :}$$

LOI

→ Q_P est le transfert thermique reçu ;

→ W_{autre} est le travail reçu des forces autres que celles de pression.

LOI Pour les phases condensées, comme la dilatation est négligée, les capacités thermiques à volume et à pression constantes se confondent et sont appelées *capacité thermique*.

$$c_P \sim c_v \stackrel{\text{not}}{=} c$$

DÉF Le *coefficient de dilatation isobare* α se définit par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

DÉF Le *coefficient de compressibilité isotherme* χ_T se définit par

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

DÉF Le *coefficient de compressibilité isentropique* χ_S se définit par

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S$$

LOI Un corps est dilatable si et seulement s'il est compressible.

LOI L'équation d'état d'un corps thermoélastique peut s'écrire sous la forme

$$f(P, V, T) = 0$$

IDENTITÉ THERMODYNAMIQUE

LOI Par définition de la température et de la pression, nous avons

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

DÉF La *température thermodynamique* est définie par

$$\frac{1}{T} \triangleq \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V$$

DÉF La *pression thermodynamique* est définie par

$$\frac{P}{T} \triangleq \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U$$

LOI Pour un corps thermoélastique

$$dU = T dS - P dV \quad \text{et} \quad dH = T dS + V dP$$

LOI Lors d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC l'énergie interne se conserve.

LOI Lors d'une détente de JOULE – THOMSON l'enthalpie massique se conserve.

LOI Un gaz est parfait si et seulement s'il suit les deux lois de JOULE.

LOI Relation de Mayer (simplifiée)
Pour un gaz parfait
 $C_P - C_V = n R$

LOI Pour un gaz parfait, nous avons

| | monoatomique | diatomique |
|-----------|-----------------|-----------------|
| $C_{V,m}$ | $\frac{3}{2} R$ | $\frac{5}{2} R$ |
| $C_{P,m}$ | $\frac{5}{2} R$ | $\frac{7}{2} R$ |

LOI Pour un gaz parfait dont C_V ne dépend pas de la température, nous avons quelle que soit la transformation
 $\Delta U = C_V \Delta T$ et $\Delta H = C_P \Delta T$

LOI LOI DE LAPLACE
Pour une évolution adiabatique réversible d'un gaz parfait, nous pouvons écrire
 $PV^\gamma = C^{\text{te}}$; $P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{\text{te}}$ et $TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$

Une adiabatique se représente par une courbe plus verticale qu'une isotherme dans le diagramme de WATT.

LOI

Le diagramme de WATT représente la pression P en fonction du volume V . On y voit deux courbes de détente : une courbe plus verticale étiquetée 'adiabatique' et une courbe plus horizontale étiquetée 'isotherme'. Les deux courbes partent d'un même point initial et se dirigent vers des volumes plus grands et des pressions plus faibles.

DÉF Une *machine thermique* est un dispositif fonctionnant en cycles et échangeant de l'énergie par travail et transfert thermique avec l'extérieur.

LOI Il n'existe pas de moteur monotherme.

Pour un moteur ditherme, le rendement s'écrit :

LOI
$$\eta = \left| \frac{W}{Q_c} \right| = -\frac{W}{Q_c}$$

Pour un moteur ditherme, le rendement est majoré :

LOI
$$\eta \leq \eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité vaut :

LOI
$$e = \left| \frac{Q_c}{W} \right| = -\frac{Q_c}{W}$$

Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité est majorée :

LOI
$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Pour un réfrigérateur ditherme, l'efficacité vaut :

LOI
$$e = \left| \frac{Q_f}{W} \right| = +\frac{Q_f}{W}$$

Pour un réfrigérateur, l'efficacité est majorée :

LOI
$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Le *cycle de CARNOT* est le cycle d'une machine ditherme fonctionnant de manière idéale, il est composé de :

- LOI
- deux adiabatiques réversibles ;
 - deux isothermes.

INÉGALITÉ DE CLAUSIUS

Pour une machine thermique échangeant les transferts thermiques Q_k avec les thermostats de température T_k , nous avons :

LOI
$$\sum \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$

L'égalité est vérifiée lorsque **toutes** les transformations sont réversibles.

II – Les potentiels thermodynamiques

.....

Une fonction, pas forcément d'état, notée Z est un *potentiel thermodynamique* pour une évolution lorsque :

DÉF

- $dZ \leq 0$ pour une évolution spontanée ;
 - Z est minimale à l'équilibre.
-

DÉF

Un système est dit *isolé* lorsqu'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

.....

DÉF

La *négentropie* est la fonction d'état $-S$.

LOI

Le potentiel associé à une évolution d'un système isolé est la négentropie.

LOI

Pour une évolution monotherme, la quantité $(-\Delta F^*)$ représente le travail maximal récupérable de la part du système.

LOI

$F^* \triangleq U - T_0 S$ est le potentiel thermodynamique associé à l'évolution monotherme et isochore d'un système n'échangeant du travail que par force pressante.

LOI

Pour une évolution monotherme et monobare, la quantité $(-\Delta G^*)$ représente le travail maximal récupérable de la part du système par des forces autres que celles de pression.

LOI

À un système en évolution monotherme, monobare et qui n'échange pas de travail autrement que par force pressante, il est possible d'associer le potentiel G^* défini par

$$G^* \triangleq U + P_0 V - T_0 S \quad \text{où :}$$

- T_0 est la température du thermostat ;
 - P_0 est la pression du pressostat.
-

DÉF

L'énergie libre d'un système est une fonction d'état notée F extensive et qui s'écrit

$$F = U - T S$$

LOI

L'énergie libre F est le potentiel associé à une évolution isotherme sans échange de travail.

LOI La différentielle de l'énergie libre s'écrit

$$dF = -S dT - P dV$$

LOI Les variables naturelles de l'énergie libre sont T et V .

LOI RELATION DE GIBBS – HELMHOLTZ

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \Big|_V$$

DÉF *L'enthalpie libre* est une fonction d'état extensive qui s'écrit

$$G = U - TS + PV \quad \text{ou} \quad G = F + PV \quad \text{ou} \quad G = H - TS$$

LOI L'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique associé à une évolution isotherme, isobare et sans échange de travail autre que pneumatique.

LOI La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit

$$dG = -S dT + V dP$$

LOI RELATION DE GIBBS – HELMHOLTZ

$$H = -T^2 \times \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \Big|_P$$

III – Le corps pur sous plusieurs phases

DÉF Le *potentiel chimique* μ_i d'un corps dans un système d'énergie interne U est la grandeur

$$\mu_i \triangleq \frac{\partial U}{\partial n_i} \Big|_{S,V,n_j \neq n_i}$$

LOI Le potentiel chimique μ_i vaut

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial n_i} \Big|_{T,V,n_j \neq n_i} \quad \text{et} \quad \mu_i = \frac{\partial H}{\partial n_i} \Big|_{S,P,n_j \neq n_i} \quad \text{et} \quad \mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \Big|_{T,P,n_j \neq n_i}$$

La *grandeur molaire partielle* d'une fonction d'état Z est la grandeur

DÉF

$$Z_{m,i} = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i}$$

LOI

Le potentiel chimique d'une espèce est l'enthalpie libre molaire partielle de cette espèce.

LOI

Pour un système composé de plusieurs espèces, nous avons

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

LOI

Dans le cas de système composé de plusieurs espèces chimiques, nous avons

$$H = T S + \sum_i \mu_i n_i$$

$$U = T S - P V + \sum_i \mu_i n_i$$

$$F = -P V + \sum_i \mu_i n_i$$

LOI

Pour un système constitué d'un corps pur sous deux phases 1 et 2, la différentielle de l'énergie libre s'écrit

$$dG = -S dT + V dP + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1}$$

LOI

Dans le cas d'un changement de phase d'un corps pur à T et P fixés, c'est la phase de plus bas potentiel chimique qui est la plus stable.

LOI

Dans le cas d'un corps pur à T et P fixés, il y a coexistence de deux phases lorsque leurs potentiels chimiques sont égaux.

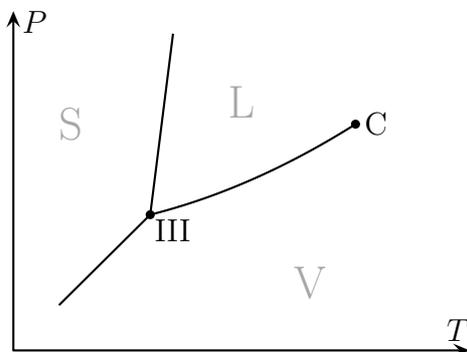
RELATION DE CLAPEYRON

Au niveau d'une courbe de coexistence de deux phases 1 et 2, l'enthalpie de changement de phase (ou chaleur latente) s'écrit

$$L_{m,1 \rightarrow 2} = T_0 (V_{m,2} - V_{m,1}) \times \frac{dP_{co}}{dT}(T_0) \quad \text{où :}$$

- T_0 est la température considérée pour le changement de phase ;
- $P_{co}(T)$ est la courbe de coexistence des phases 1 et 2.

LOI



La courbe de coexistence solide / liquide dans le diagramme (P,T) est quasi-verticale.

LOI

