

B. CESSAC

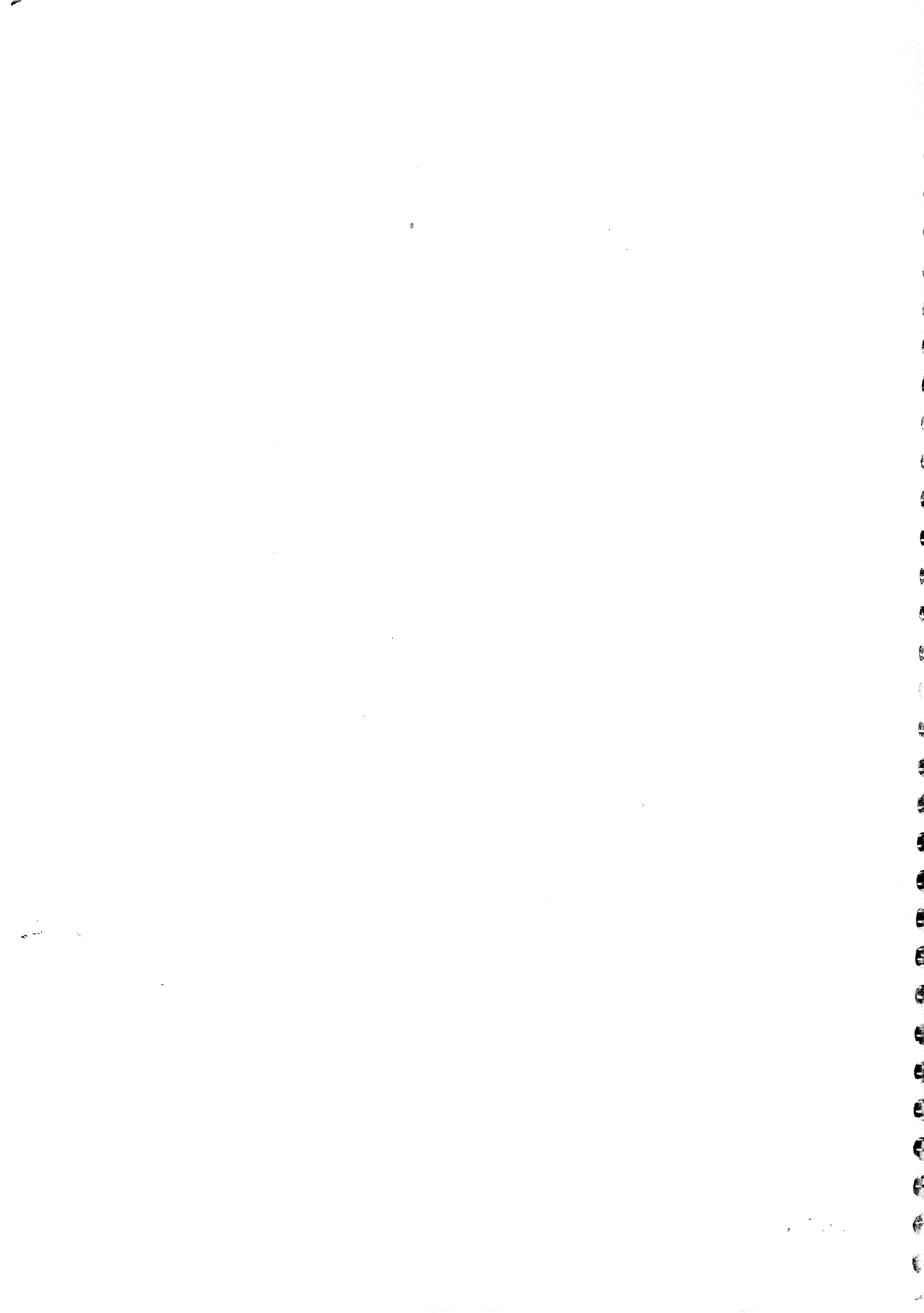
Université de Nice

Cours de Thermodynamique

DEUG S.P. 2^{ème} année

Université de Nice.

- Références.
- Compende la Thermodynamique - G. GONCZI,
 - Thermodynamique physique et chimique - Prof J. P. PROVOST
Fernand Nathan
 - Thermodynamique : cas et problèmes - M. D. ABBOTT
H. C. VAN NNESS
Série Schaum
 - Thermodynamique (Exercices) - H. LUMBROSO
(MacGRAW-HILL)



Chapitre 0

Rappels de première année
Fondements de la Thermodynamique

I] Du microscopique au macroscopique

I.1) Echelles

On considère un grand nombre d'objets en interaction. Les objets sont caractérisés par un ensemble de grandeurs telles que leur masse, leur charge électrique, leur spin, etc... Typiquement ces objets sont des particules microscopiques telles qu'atomes, molécules, ions, protons, neutrons, électrons, etc... Mais on peut également être amené à considérer des objets telles que des étoiles en interaction dans une galaxie ("gaz d'étoiles"; ...).

On qualifiera ces objets de constituants élémentaires du système ou de particules microscopiques. Le qualificatif microscopique ne signifie donc pas ici, "visible au microscope", mais se réfère à la plus petite échelle d'espace considérée dans le système étudié.

On considérera, de fait, trois échelles distinctes d'espace.

→ Echelle microscopique l

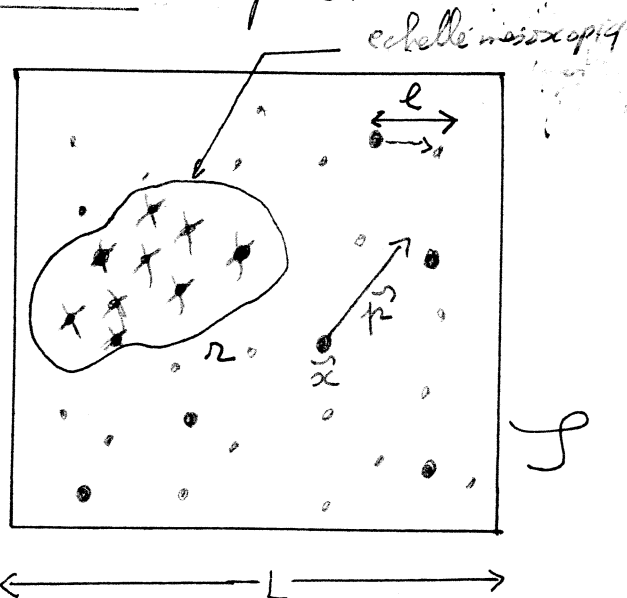
échelle caractérisant la dynamique locale des particules (libre parcours moyen, longueur de corrélation)

→ Echelle mésoscopique r

Echelle intermédiaire: qd nb de particules
ex: système inhomogène, mais petit devant l'échelle du système.

→ Echelle macroscopique L

échelle du système t.t.l. \mathcal{V}



On a :

$$l \ll r \ll L$$

A ces trois échelles d'espace on peut associer trois échelles de temps.

→ Temps "microscopique" τ

↳ c'est le plus petit ^{temps} caractéristique du système.

Temps moyen de collision entre particules, temps de réponse de l'appareil de mesure, temps de mélange (dire 2 mots à l'oral sur cette notion)

On a, nécessairement, $\tau > 0$ i.e. τ est borné inférieurement et n'est pas "aussi petit" qu'on veut. (cf cours de dt)

→ Temps mésoscopique δ

Temps caractéristique d'évolution aux échelles mésoscopiques

→ Temps macroscopique T

Temps caractéristique d'évolution du système complet.

On considérera, dans ce cours, essentiellement le cas où $T = +\infty$ (état stationnaire)

On a :

$$\tau \ll \delta \ll T$$

cette limitation peut être en conséquence (limite d'un appareil de mesure, limite quantique) ou simplement inhérente à la modélisation du système.

Conséquence

Il n'existe pas de grandeur réellement locale et instantanée. Etant donné un système on ne considérera pas les échelles d'espace inférieures à l (intégration spatiale) et les échelles de temps inférieures à τ (intégration temporelle).

I.2) Notions d'état

Des particules interagissent selon les lois fondamentales de la mécanique (classique, quantique, relativiste). Dans ce cours on se limitera aux lois de la mécanique classique. Chaque particule est caractérisée par sa position \vec{a} et son impulsion \vec{p} .

Définition: On appelle microétat (classique) la donnée de toutes les positions et vitesse des particules. On caractérise donc un microétat par $\left\{ \vec{x}_i, \vec{p}_i \right\}_{i=1}^N \stackrel{\Delta}{=} \omega$ pour un ensemble de N particules

L'ensemble de tous les microétats est appelé (pour des raisons historiques) espace des phases \mathcal{O} . C'est un ensemble à, à priori, la puissance du continu, puisque \vec{x}_i, \vec{p}_i sont des variables continues. On ne peut donc pas compter le nombre de microétats de \mathcal{O}

Cependant, en vertu de l'existence d'une échelle d'espace et de temps (donc d'impulsion) minimales, 2 microétats $\omega^{(1)} = \left\{ \vec{x}_i^{(1)}, \vec{p}_i^{(1)} \right\}_{i=1}^N$ et $\omega^{(2)} = \left\{ \vec{x}_i^{(2)}, \vec{p}_i^{(2)} \right\}_{i=1}^N$ sont indistinguable si

$\| \vec{x}^{(1)} - \vec{x}^{(2)} \| < \ell$; $\| \vec{p}^{(1)} - \vec{p}^{(2)} \| < \delta p$. On fait ainsi un partitionnement fini de \mathcal{O} en petites cellules de taille $(\ell \delta p)$ où un microétat est maintenant défini par la cellule qu'il occupe. Si \mathcal{O} est compact (typiquement $\vec{x}_i \in \mathcal{B}$, "boîte" où est contenu le système macroscopique \mathcal{S} et $\| \vec{p}_i \| \in [0, \sigma_H]$, par exemple $\sigma_H = c$), alors il y a un nombre fini de cellules (un ensemble est compact s'il peut être recouvert par un nombre fini d'ouverts) et il est pertinent de parler du nombre de microétats, noté $|\mathcal{O}|$.

Remarques:

1) Cette opération de partitionnement de \mathcal{O} en "cellules floues" de volume non nul est appelée "coarse graining" (granulation floue).

2) En mécanique quantique ce partitionnement est imposé par les principes. Ainsi le volume d'une cellule dans l'espace des impulsions est typiquement $\frac{h^3}{V}$, où V est le volume du système macroscopique \mathcal{S} . En mécanique quantique un microétat est une fonction d'onde

Considérons maintenant l'évolution simultanée des N particules de S (ou d'une fraction néoscopique de S , contenant un grand nombre de particules). Connaissant la position et la vitesse de chaque particule à un instant donné t_0 , les lois de la mécanique classique (les équations différentielles du mouvement) permettent, en principe, de connaître exactement l'évolution ultérieure. Cependant:

i) On ne sait pas résoudre ces équations.

ii) Il est, en pratique, impossible, de déterminer position et vitesse de toutes les particules ($N \approx 6.023 \times 10^{23}$).

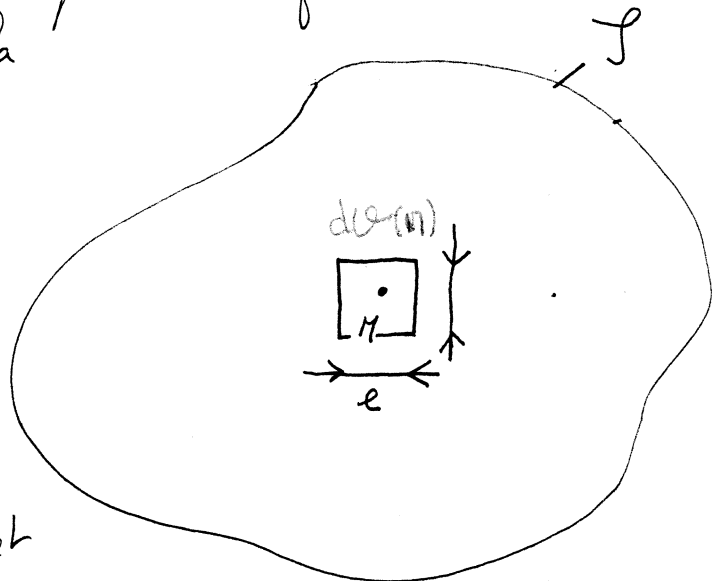
iii) Pour déterminer l'évolution ultérieure il faudrait connaître le micro état initial avec une précision infinie (sensibilité aux conditions initiales).

iv) On ne s'intéresse en fait pas à l'évolution instantanée ($dt \rightarrow 0$) mais à l'évolution intégrée sur la plus petite échelle de temps τ et d'espace l . Cela permettra de définir des grandeurs macroscopiques locales permettant d'accéder aux échelles supérieures par intégration.

Moyenne: Soit un petit élément de volume $dV(M)$ centré en $M \in S$, $|dV| \approx l^3$, délimité par une surface Σ .

Soit g_i une grandeur portée par la particule i , échantonnée dans cet élément de volume à t . On

suppose que cette grandeur est additive (masse, charge, quantité de mouvement).



La grandeur totale contenue dans cet élément de volume est $\sum_{i \in dV(M)} g_i(t)$

En faisant cela on passe d'une vision "particulaire" à une vision continue. On accède alors aux échelles supérieures par intégration.

Cependant, on ne peut pas mesurer les fluctuations de cette somme sur une durée inférieure à τ . Ce qu'on mesure, c'est la moyenne temporelle de cette somme sur l'échelle de temps τ :

$$\langle \sum_{i \in \mathcal{D}(0)} g_i \rangle = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \sum_{i \in \mathcal{D}(0)} g_i(t) dt$$

En procédant ainsi, on a effectué une intégration spatiale et temporelle sur les échelles microscopiques et on définit des grandes échelles locales (dépendant de M) macroscopiques.

Densité volumique

On note

$$\langle \sum g_i \rangle = \rho_g(M, t) d\mathcal{V}$$

où $\rho_g(M, t)$ est la densité volumique de g , relevée en M et au temps t .

Ex: densité volumique de charge, de quantité de mouvement etc.

Remarque: On ^{passer, par} ~~peut réaliser~~ le ~~même~~ processus d'intégration, aux échelles mésoscopiques et macroscopiques, en intégrant les densités ρ_g sur ces échelles.

Un système méso macroscopique est bien défini par la connaissance des densités volumiques locales

Remarque: Le système macroscopique est donc défini en terme de moyennes locales (microscopiques). A l'échelle du système \mathcal{S} tout entier on peut définir la valeur moyenne de g sur \mathcal{S} :

$$\langle g \rangle_{\mathcal{S}}(t) = \int_{M \in \mathcal{S}} \rho_g(M, t) d\mathcal{V}$$

On peut ainsi définir l'énergie moyenne $\langle E \rangle$, la température moyenne etc... à l'échelle de \mathcal{S} . On caractérise donc \mathcal{S} par des valeurs moyennes

Définition: Un macro état (état du système macroscopique \mathcal{S}) est défini par la donnée des valeurs moyennes de grandeurs caractéristiques (E, P, V, T etc...). De manière équivalente un macro état est défini par une distribution de probabilité sur Ω (Distribution de Maxwell, de Gibbs, de Fermi-Dirac de Bose-Einstein)

État d'équilibre: Ces quantités moyennes ne dépendent pas du temps

Equation d'état:

Il existe une relation fonctionnelle entre ces grandeurs moyennes ($f(P, V, T) = 0$), une telle relation s'appelle équation d'état.

I.3) Energie

I.3.1) Energie cinétique

On considère le même volume macroscopique local que précédemment et on s'intéresse à l'énergie des particules. Soient P_i les positions des particules et M le barycentre de ces points

$$\sum m_i \vec{MP}_i = \vec{0}$$

Soit \vec{V}_M la vitesse de M dans le référentiel du laboratoire (origine O) et soit \vec{v}_i la vitesse relative de P_i dans le repère M .

L'énergie cinétique instantanée de cet ensemble de particules est

$$d\mathcal{E}_c = \sum_i \frac{1}{2} m_i (\vec{V}_M + \vec{v}_i)^2 = \frac{1}{2} (\sum_i m_i) \vec{V}_M^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i \vec{v}_i^2$$

car $\sum m_i \vec{v}_i = \vec{0}$ (barycentre)

En faisant la moyenne temporelle, on obtient:

$$\langle dE_c \rangle = \frac{1}{2} \rho \overline{V_M^2} d\omega + \left\langle \sum \frac{1}{2} m_i \overline{v_i^2} \right\rangle$$

où on a noté ρ pour la densité de masse.

La quantité $\frac{1}{2} \rho \overline{V_M^2} d\omega$ est l'énergie cinétique de l'élément de volume $d\omega$. Cette grandeur est mesurable puisqu'elle correspond à une échelle microscopique (mouvement collectif de vitesse $\overline{V_M}$) cohérent.

Par contre la quantité $\left\langle \sum \frac{1}{2} m_i \overline{v_i^2} \right\rangle$ intégrée des fluctuations chaotiques à des échelles $< \lambda$ et n'est pas mesurable directement (énergie cachée).

Ex: Système "immobile" t.g. $V_M = 0 \forall \pi \in \mathcal{P}$. Dans ce cas l'énergie cinétique est uniquement due aux fluctuations chaotiques.

I. 3.2) Energies d'interactions.

Les particules interagissent entre elles. On distingue quatre types d'interaction en physique

- Interactions fortes courte portée, distance $\sim 10^{-15}$ m, intensité relative (noyau)
- Interactions faibles " " " " 10
- Interaction électromagnétique différentes échelles {
 - Vander Waals
 - atomes
 - milieux chargés
 } 10⁻

Loi de Coulomb

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

Cette interaction a lieu aussi bien aux échelles atomiques qu'à des échelles plus grandes (sphères chargées).

Elle est responsable des structures stables à l'échelle atomique (énergies de liaison), ainsi que des forces intermoléculaires (forces de Van der Waals, dues à la répartition des charges au sein d'une molécule)

• Interaction gravitationnelle. Négligeable à l'échelle atomique mais dominante aux échelles astronomiques (force prépondérante dans une galaxie). Force relative 10^{-40} .

E_G : Corps placé dans un champ gravitationnel: $\rho \vec{g} dV$
 ρ densité de masse.

I. 3.3) Énergie interne

L'ensemble des énergies "cachées" i.e. faisant intervenir des échelles plus inférieures ^{ou égales} à l est appelée énergie interne. On note traditionnellement cette énergie U .

Soient deux sous systèmes S_1, S_2 d'énergie interne U_1, U_2 .
Soit $S = S_1 \cup S_2$ et U l'énergie interne de S . S_1

$$U = U_1 + U_2$$

on dit que U est extensive. Plus généralement une grandeur g est extensive si:

$$g(S_1 \cup S_2) = g(S_1) + g(S_2)$$

L'énergie interne est extensive dans les systèmes pour lesquels on peut négliger l'interaction entre S_1 et S_2 , ce qu'on appelle

savent.

I. 3.4) Travail et chaleur

Chaque particule est soumise à une force $\vec{f}_i = f_i(\vec{P}, t)$.

Cette force se décompose en $\vec{f}_i = \vec{f}_{i,int} + \vec{f}_{i,ext}$ où

$\vec{f}_{i,int}$ caractérise les forces internes au système et $\vec{f}_{i,ext}$

les forces externes, imposées par le milieu extérieur. On s'intéresse

au travail des forces externes. Il y a 2 façons de le calculer. Soit on se place à l'échelle microscopique et on calcule le travail total sur les particules de $dV(M)$, dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$.

$$\star W_m(M) = \int_{t_1}^{t_2} \left(\sum_{i \in dV(M)} \vec{f}_{i,ext} \cdot \vec{v}_i \right) dt$$

(usage microscopique)

(travail microscopique moyen de dV)

(En supposant $t_2 - t_1$ suffisamment petit pour que le nombre de particules dans $dV(M)$ soit constant).

Le travail total des forces extérieures fourni à S est donc, dans ce cas,

$$W_m = \int_S W_m(M) dV(M)$$

Soit, on calcule d'abord la force moyenne dans l'élément de volume $dV(M)$. On calcule ainsi la force macroscopique locale:

$$\vec{f}_M^{(t)} = \left\langle \sum_{i \in dV(M)} \vec{f}_{i,e} \right\rangle = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \sum_{i \in dV(M)} \vec{f}_{i,e}(t) dt$$

de même

et la vélocité macroscopique locale est donnée par:

$$\vec{V}_M = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \sum_{i \in dV(M)} \vec{v}_i(t) dt$$

Cela donne un travail macroscopique local.

$$\dot{W}(M) = \int_{t_1}^{t_2} \vec{F}_{M, ext} \cdot \vec{v}_M dt \quad \text{et} \quad \dot{W} = \int \dot{W}(M) d\sigma(M)$$

(résultat macroscopique)

Les quantités \dot{W}_m et \dot{W} , ne sont en général pas égales.

On appelle **chaleur** fournie en M (ou transfert thermique en M) la quantité :

$$\dot{Q} = \dot{W}_m - \dot{W} \quad \text{et} \quad Q = \int \dot{Q}(M) d\sigma(M)$$

qui représente la partie du travail fourni au système et non prise en compte à l'échelle macroscopique. Elle est donc liée aux forces microscopiques et c'est la partie "cachée du travail".

I. 3.5) Premier principe

L'accroissement de l'énergie totale du système est égal au travail W_m fourni au système (tr de l'énergie cinétique).

On a donc :

$$W_m = W + Q = \Delta(U + \Sigma) \quad \text{Premier principe}$$

où Σ est l'énergie macroscopique (somme des énergies cinétique et potentielles macroscopiques).

Lorsque seule l'énergie interne varie on a :

$$W + Q = \Delta U$$

ou, localement

$$dW + dQ = dU$$

NB : $dW + dQ = dW_m = dU$

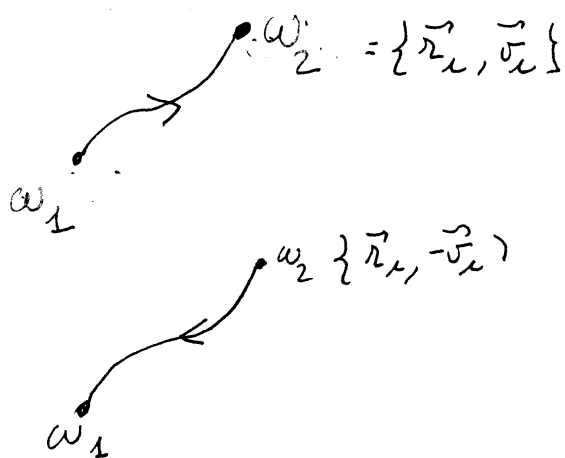
Donc la variation de travail élémentaire calculée dans l'approche microscopique est une différentielle ! C'est dW calculé dans l'approche macroscopique, qui n'est pas une différentielle. C'est la somme de...

Remarque: dU est une différentielle totale exacte mais pas δQ et δW (soit plus loin).

I.4) Entropie.

I.4.1) Irreversibilité

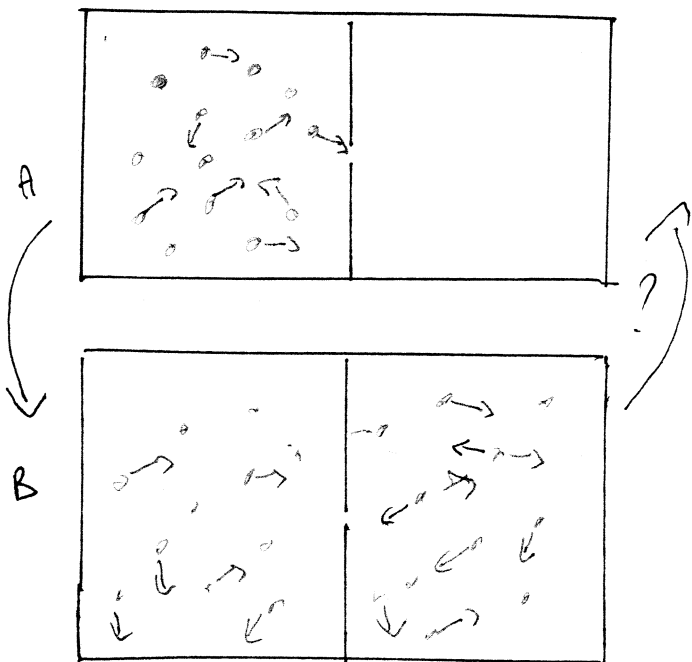
Les équations d'évolution qui régissent la dynamique des particules sont réversibles. Si le système S passe de t_1 à t_2 , du microétat ω_1 au microétat ω_2 , on peut, en inversant les vitesses de



particules, repasser de l'état ω_2 à ω_1 . De manière générale, on dira qu'un système subit une évolution réversible $A \rightarrow B$, si l'évolution $B \rightarrow A$ est aussi possible (par le même chemin).

En vertu de ce raisonnement,

l'évolution suivante devrait être réversible. On considère un ensemble de



particules dans une enceinte composée de 2 compartiments avec cloison \pm ha. Les particules sont de type boules de billards et leur évolution est réversible. Partant d'un microétat dans lequel toutes les particules sont à gauche, on sait qu'au bout d'un temps suffisamment long, les particules se répartissent dans les deux caissons. Si on mesure

les vitesses, l'évolution étant réversible on devrait pouvoir observer l'évolution inverse → Toutes les particules reintègrent le compartiment 1. Cette évolution n'est cependant jamais observée. Pourquoi? Il y a plusieurs raisons.

- i) Il n'est pas possible d'inverser exactement les vitesses. Or la plus petite erreur conduit, de par la sensibilité aux conditions initiales, à une évolution différente.
- ii) Statistiquement, la probabilité d'avoir toutes les particules de la même compartiment est ^{schématisant} très faible et les micro états correspondant ne sont jamais observés.

Le concept de statistique est ici fondamental. La physique statistique permet de faire l'analyse statistique des systèmes thermodynamique. Des éléments de cette branche de la physique seront abordés à la fin de ce cours, puis en licence.

À notre niveau on dira qu'un macro état est caractérisé par un ensemble de valeurs moyennes ($\langle U \rangle$, $\langle P \rangle$...) dépendant du temps. On dira que l'évolution du macro état A à B est réversible si on peut revenir de B vers A en suivant le chemin inverse. On peut aussi considérer le film montrant l'évolution A → B puis décaler le film en marche arrière. Si le film inverse apparaît (plausible?) on dira que l'évolution est réversible.

Ce faisant on remplace la vision microscopique de la dynamique, qui peut être réversible, par une vision macroscopique qui peut être irréversible.

I.4.2) Entropie

L'irréversibilité est associée à la notion d'entropie. Il existe plusieurs façons d'introduire cette quantité. Elle sera introduite de façon statistique en licence et quelques éléments seront donnés dans ce cours. Dans l'immédiat on la définit ainsi.

mesurée au temps t_0

Il existe une fonction S , appelée entropie, vérifiant les propriétés suivantes.

- 1) S est définie pour tous les systèmes en équilibre thermodynamique.
Dans ce cas, c'est une fonction de grandeurs extensives, dont l'énergie interne U , ainsi que des grandeurs additionnelles qu'on notera X_i (par exemple Volume, Nombre de particules, charge, aimantation).

$$S \equiv S(U, X_i) \quad \text{à l'équilibre}$$

- 2) S ne dépend pas du référentiel d'inertie considéré.

- 3) S est extensive.

$$S(U, \mathcal{S}_i) = \sum_i S(\mathcal{S}_i) \quad \text{soit } \mathcal{S}_i \cap \mathcal{S}_j = \emptyset \quad i \neq j.$$

Si \mathcal{S}_i et \mathcal{S}_j sont deux systèmes adjacents.

- 4) Dans un système fermé, l'entropie ne peut pas décroître.

Il peut y avoir création d'entropie, $\Delta S_{ent} > 0$ au sein du système.

- 5) L'entropie d'un système fermé est une fonction croissante concave de l'énergie interne U et une fonction concave des X_i .

$$\frac{\partial S}{\partial U} > 0 ; \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0$$

$$\dots ; \quad \frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2} < 0.$$

Plus généralement l'entropie est concave dans son ensemble i.e.

$$D^2 S < 0$$

où $D^2 S$ est la Hessienne.
La surface $S(U, X_i)$ est au-dessus de tout plan tangent.

I.4.3) Conséquences

I.4.3.1) Bilan d'entropie

$$\Delta S = \Delta S_{ext} + \Delta S_{int}$$

↑
milieu
extérieurs

↑
système \mathcal{S}

⇒ Dans une transformation $A \rightarrow B$

$$\Delta S = S(B) - S(A) \geq \Delta S_{\text{ext}}$$

usure

$\left. \begin{array}{l} \text{équilibre} : \Delta S = 0 \\ \text{évolution} \\ \text{irréversible} : \Delta S > 0 \end{array} \right\}$

Second principe.

I.4.3.2) Irreversibilité

Transformation irréversible $\Leftrightarrow \Delta S_{\text{int}} > 0$

I.4.3.3. Transformations quasi-statiques - réversibles

$A \rightarrow B$ quasi-statique \Rightarrow
 succession d'états d'éq.
 \rightarrow Permet de définir S parfaitement réversible $\Delta S = 0$

I.4.3.4) Système isolé.

$\Delta S_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow$ l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter

l'état d'équilibre correspond à un maximum de l'entropie.

I.4.4) Variables conjuguées, paramètres intensifs entropiques

On suppose que $S(U, X_i)$ est différentiable. On a donc :

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} dX_i$$

On pose :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X_i} \quad (\text{température})$$

$$Z_i = \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U, X_j, j \neq i} \quad (\text{paramètre intensif associé à } X_i)$$

Ces quantités sont positives en vertu du pt 5 de 1.4.2.

entropique

Exemples :

$$X_i = V \Rightarrow Z_i = \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, X_j, j \neq i} \quad (\text{Pression})$$

$$X_i = n_i \Rightarrow Z_i = -\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_j, j \neq i} \quad (\text{potentiel chimique})$$

On en déduit

$$dS = \frac{dU}{T} + \sum z_i dX_i \quad (3)$$

avec: $dS = \frac{1}{T} \left(dU + PdV - \sum_i \mu_i dN_i \right) \quad (4)$

I. 4.5) Paramètres intensifs énergétiques

Comme $S \equiv S(U, X_i)$ on peut aussi considérer $U \equiv U(S, X_i)$ (nécessaire que $\frac{\partial S}{\partial U} \neq 0$ ce qui est vrai puisque $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$). On a

alors:

$$dU = TdS + \sum Y_i dX_i \quad (5)$$

avec $Y_i = \left. \frac{\partial U}{\partial X_i} \right|_{U, X_j}$ appelé paramètre intensif énergétique associé à U .

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{X_i}$$

NB On a, par identification de (4) et (5):

$$\Rightarrow z_i = -\frac{Y_i}{T}$$

Exemple: $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$

Autres exemples de Y_i :	
$X_i = V \Rightarrow Y = -P$	$X = M \Rightarrow Y =$
$X = n \Rightarrow Y = \mu$	
$X = q \Rightarrow Y = V$	

Note: Faire un rappel sur les différentiels en T.D.

I. 4.6 Travail et chaleur

Le premier principe donne:

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

Si l'évolution est quasi statique, on peut définir l'entropie le long (cas particuliers réversibles)

du temps, ainsi que sa variation dS .

On a

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

NB : δQ est une mesure de l'énergie associée aux forces microscopiques "cachées".
 $T dS$ est une mesure de cette énergie cachée, qui augmente avec le désordre.

et

$$\sum \gamma_i dX_i = \delta W$$

Ex: $\delta W = \underbrace{(-P)}_{\text{L'enthalpie}} dV + \sum \gamma_i dM_i + U dq + B dM$

II] Relations thermodynamiques.

1) Equilibres

1.1) Condition générale

Soit un système $S = S_1 + S_2$ avec $S = S_1 + S_2$, $U = U_1 + U_2$
 $V = V_1 + V_2$, $M_i = \sum M_{i,1} + \sum M_{i,2}$.

On suppose le système isolé \Rightarrow

$$U = \text{cte}, M_i = \text{cte}, \mu = \text{cte}$$

A l'équilibre:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} (dU_1 + P_1 dV_1 - \sum \mu_{i,1} dM_{i,1}) + \frac{1}{T_2} (dU_2 + P_2 dV_2 - \sum \mu_{i,2} dM_{i,2}) = 0$$

$$dU = 0, dV = 0 \Rightarrow$$

$$0 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_2 + \left(\frac{\sum \mu_{i,1}}{T_1} - \frac{\sum \mu_{i,2}}{T_2} \right) dM_{i,1}$$

$$\forall dU_1, dV_2, dM_{i,1}$$

On en déduit:

1.2) Equilibre thermique

$$T_1 = T_2$$

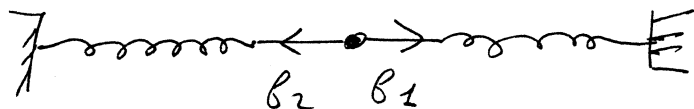
\Rightarrow Si un système est à l'équilibre sa température est uniforme dans tout son volume.

1.3) Equilibre mécanique

$$P_1 = P_2$$

(système compressible
on ne peut avoir $dV = 0$ ds l'équation
de ds)

NB On peut généraliser
équilibre entre 2 ressorts

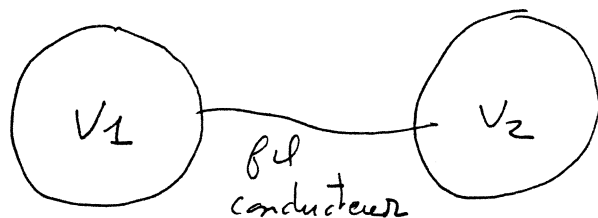


$$l_1 = l_2$$

$$U_1 = \frac{1}{2} k l_1^2 = \int_0^{l_1} b_1 dx$$

$$\Rightarrow dU_1 = b_1 dl_1$$

Equilibre entre 2 conducteurs



$$V_1 = V_2$$

$$U = qV$$

$$dU = qdV$$

1.4) Equilibre chimique

$$\sum \frac{\mu_{i,1}}{T_1} dn_{i,1} + \sum \frac{\mu_{i,2}}{T_2} dn_{i,2} = 0$$

$$\mu \equiv \mu(T, P, n_i)$$

On se place à $T_1 = T_2$

1.4.1) Mélange simple

$n_{i,1}$ et $n_{i,2}$ constants \Rightarrow

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2}$$

1.4.2) Mélange avec variation de composition

Relation générale $\left[\sum_i \mu_i dn_i = 0 \right]$

1.4.3) Equilibre entre phases d'un même corps pur

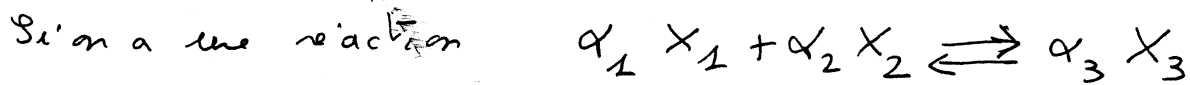
NB total de moles constante $\Rightarrow \mu_1 = \mu_2$

Généralisation à n phases $\Rightarrow \boxed{\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n}$

Remarque: On rappelle que $\mu \equiv \mu(T, P, N_i)$. Ici on fait $\mu \equiv \mu(T, P)$ car les phases ne se mélangent pas (différence de masse volumique). En tout état de cause la relation

$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$ n'est vraie que sur une courbe ou un point du plan (P, T)

1.4.4) Equilibre chimique:



alors:

$$\frac{dn_3}{\alpha_3} = -\frac{dn_1}{\alpha_1} = -\frac{dn_2}{\alpha_2} = dx$$

x s'appelle le degré d'avancement de la réaction. Plus généralement

$dn_i = -\alpha_i dx$ pour les espèces chimiques écrites à gauche et

$dn_i = \alpha_i dx$ " " " " " " à droite.

$$\epsilon_i = \pm 1$$

On a donc:

$$\sum \mu_i dn_i = dx \sum_i \mu_i \epsilon_i = 0$$

NB $\mu_i \equiv \mu_i(T, P, x)$

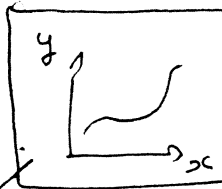
On appelle affinité chimique la quantité $\boxed{A(T, P, x) = -\sum \mu_i(T, P, x) \epsilon_i}$

d'équilibre chimique s'écrit $\boxed{A(T, P, x) = 0}$

2) Fonctions thermodynamiques.

2.1) Rappels analytiques.

2.1.1) Théorème des fonctions implicites.



Soient x, y 2 grandeurs liées par la relation $f(x, y) = 0$ où f est différentiable. on a: $df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy = 0 \Rightarrow$

Si $\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x \neq 0$ on a

$$\boxed{\frac{dy}{dx} = - \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y}{\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x}}$$

Donc

$f(x, y) \equiv f(x, y(x))$ où y est une fonction différentiable de x .

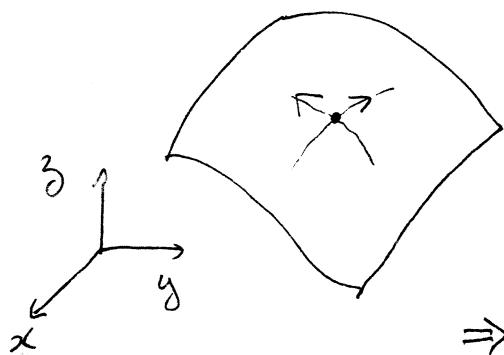
2.1.2) Généralisations

Soient x, y, z 3 grandeurs liées entre elles par la relation $f(x, y, z) = 0$. Alors on peut exprimer chaque variable en fonction des deux autres, ce qui permet de définir 3 fonctions $x(y, z), y(z, x), z(x, y)$ et 6 dérivées partielles

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z, \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y, \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z, \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x, \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x.$$

La relation $f(x, y, z) = 0$ définit une surface dans un espace à 3D

\Rightarrow On peut établir des relations entre ces dérivées partielles. on a en effet:



$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dz + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_z dx + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_x dy = 0$$

$$\Rightarrow dz = - \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y}{\left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_x} dx - \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_z}{\left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_x} dy$$

parce que $\frac{\partial f}{\partial z} \neq 0$. On a par ailleurs $z = z(x, y) \Rightarrow$

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_x dy. \text{ On en déduit, par identification:}$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = - \frac{\partial f / \partial x}{\partial f / \partial z}; \quad \frac{\partial z}{\partial y} \Big|_x = - \frac{\partial f / \partial y}{\partial f / \partial z}$$

de même

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = - \frac{\partial f / \partial y}{\partial f / \partial x}; \quad \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y = - \frac{\partial f / \partial z}{\partial f / \partial x}$$

$$\frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x = - \frac{\partial f / \partial z}{\partial f / \partial y}; \quad \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z = - \frac{\partial f / \partial x}{\partial f / \partial y}$$

On en déduit les relations fondamentales (si $\partial f / \partial x \neq 0, \partial f / \partial y \neq 0, \partial f / \partial z \neq 0$)

$\frac{\partial x}{\partial y} \Big _z \frac{\partial y}{\partial z} \Big _x \frac{\partial z}{\partial x} \Big _y = -1$ $\frac{\partial z}{\partial y} \Big _x \frac{\partial y}{\partial z} \Big _x \frac{\partial x}{\partial x} \Big _y = -1$

(permutation circulaire)

Par ailleurs

$\frac{\partial x}{\partial y} \Big _z \frac{\partial y}{\partial x} \Big _z = 1$

(th d'inversion locale
cf $f^{-1} = \frac{1}{f'(f^{-1})}$)

2.1.3) Fonctions de 3 grandeurs liées entre elles par une relation

Soit g une fonction de x, y ou x, z ou y, z avec 1 variable fonction des 2 autres.

NB en physique on note $g(x, y) = g(x, z) = g(y, z)$

On a $dg = \frac{\partial g}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x dy$

Et $dg = \frac{\partial g}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial g}{\partial z} \Big|_x dz$. On a par ailleurs

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z dx + \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x dz \Rightarrow$$

$$dg = \frac{\partial g}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z dx + \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x dz \right)$$

$$= \left(\frac{\partial g}{\partial x} \Big|_y + \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \right) dx + \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x dz$$

\Rightarrow Par identification :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial x} \Big|_z &= \frac{\partial g}{\partial x} \Big|_y + \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \\ \frac{\partial g}{\partial z} \Big|_x &= \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_x \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \end{aligned}}$$

2.1.4) Identité de Schwartz

Si $f(x, y)$ est une fonction différentiable ^{deux fois} de x, y alors

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Plus généralement

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)}$$

2.1.5) Formes différentielles

On appelle forme différentielle toute expression du type

$$\delta f = \sum X_i dx_i \quad X_i \equiv X_i(x_1, \dots, x_n)$$

Th de Poincaré

Une forme différentielle est la derivée d'une fonction ω

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \quad \forall i, j}$$

2.1.6) Transformation de Legendre - Potentiels Thermodynamiques.

Soit f une fonction de $x_i, i=1 \dots n$. Soient $y_i, i=1 \dots n$ de nouvelles variables. On définit une nouvelle fonction $g \equiv g(y_i)$ par la relation

$$g(y_1, \dots, y_n) = \sup_{\{x_i\}} \left\{ -\sum_{i=1}^n x_i y_i + f(x_1, \dots, x_n) \right\}$$

appelée transformée de Legendre de f . Si f est différentiable la condition de maximum implique :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(-\sum_{k=1}^n x_k y_k + f \right) = 0 \Rightarrow y_i = + \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Donc

$$\boxed{\begin{cases} g(y_1, \dots, y_n) = f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \\ y_i = + \frac{\partial f}{\partial x_i} \end{cases}}$$

Exemples

Energie libre :

Soit $E \equiv E(S, V)$ alors la transformée de Legendre de E par rapport à S est :

$$E - S \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = E - TS$$

$F(T, V) = E - TS$ est appelée énergie libre

Enthalpie

On prend la transformée de Legendre de E par rapport à V .

$$E - V \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = E + PV$$

$H(S, P) = E + PV$ est l'enthalpie. dans

enthalpie libre ou potentiel de Gibbs.

On prend la TL de E par rapport à S et V

$$E - S \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V - V \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = E + PV - TS = H - TS$$

$G(T, P) = H - TS$ est appelée enthalpie libre.

On peut construire d'autres potentiels, appelé fonction de Massieu en considérant $S(E, V, N)$.

2.1.7) Relations de Maxwell

Écrivons les différentielles des potentiels thermodynamiques

$$dE = TdS - PdV (+ \sum \mu_i dN_i)$$

$$dF = dE - dTS - TdS = -PdV - SdT$$

\Rightarrow

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S ; \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -P$$

$$dH = dE + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P = T; \quad \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S = V}$$

$$dG = dH - TdS - SdT = VdP - SdT$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S; \quad \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V}$$

On utilise les relations de Schwarz \Rightarrow

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V$$

\Rightarrow

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V$$

$$(S_{VT} = P_{TV})$$

De même

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

$$(S_{PV} = -V_{TP})$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V$$

$$(T_{VS} = -P_{SV})$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P$$

$$(T_{PS} = V_{SP})$$

NB On peut construire d'autres relations avec d'autres potentiels.

2.2.2) Equations d'état pour un système à l'équilibre

L'expérience montre qu'à l'équilibre, il existe une relation entre les grandeurs thermodynamiques du type

$$f(P, V, T) = 0 \quad (\text{par exemple, si les variables sont } P, V, T).$$

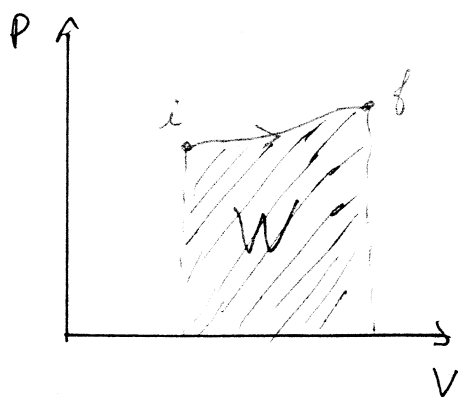
(équation d'état)

En vertu des développements analytiques précédents il est possible de changer de variables thermodynamiques. Par ailleurs, l'une des trois variables est liée aux deux autres.

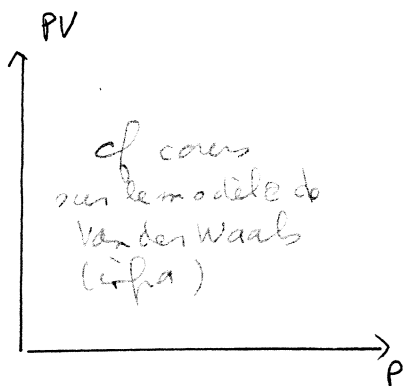
L'équation d'état représente une surface dans l'espace P, V, T appelée surface d'état. Cette surface est le lieu géométrique des points représentatifs de tous les états d'équilibre possible du système étudié.

2.2.2.1) Représentations graphiques.

On peut également faire des représentations en deux dimensions. On utilise typiquement les représentations suivantes



Représentation de Clapeyron
(travail molaire si $V_f > V_i$)



Représentation d'Amagat

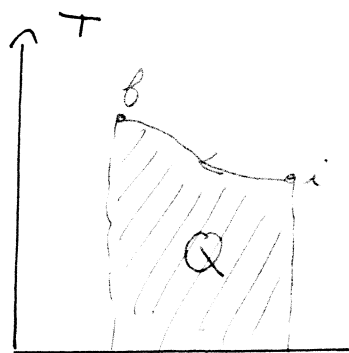


Diagramme entropique.

Une transformation quasi statique (succession d'états d'équilibre) est représentée par un chemin dans ces plans. La représentation de Clapeyron permet de visualiser supplément le travail associé à cette transformation, tandis que la représentation TS fait apparaître la quantité de chaleur. La représentation d'Anagat est utilisée par exemple pour l'étude des phases d'un système (Chapitre 1). On utilise aussi la représentation de Clapeyron. Clapeyron et TS sont utilisés pour la description des machines thermiques (Chapitre 2).

Les relations analytiques établies dans cette section servent de "régles de construction" utilisées pour tracer les courbes isothermes (isothermes, isobares, etc...) dans ces différentes représentations.

2.2.3.1) Concavité de l'entropie.

L'entropie est une fonction concave de toute grande extensive. Il en découle les inégalités suivantes.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P > 0$$

(l'entropie croît avec la température à V ou P constante)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V > 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \leq 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S < 0$$

⇒ Dans le plan de Clapeyron les isothermes ont toujours une pente négative.

⇒ Dans le plan de Clapeyron la pente des isentropiques est toujours négative.

2.2.4) Coefficients thermoélastiques

On introduit les coefficients suivants:

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

(coef. de dilatation isobare)
Augmentation de V à P constante
avec T

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

(coef. d'accroissement de pression isochore)

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

(>0) (compressibilité isotherme)

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

(>0) (compressibilité isentrope)

En utilisant les relations différentielles montrées précédemment on obtient les relations:

$$\alpha = \beta \chi_T$$

$$\chi_T > 0, \chi_S > 0$$

β et α ont le même signe (en général positif, mais pas toujours, c'est le cas de l'eau)

2.2.5) Coefficients calorimétriques

On définit 6 coefficients calorimétriques pour un système obéissant à l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$ et passés une transformation quasi statique

$$\delta Q = c_v dT + l dV$$

$$\delta Q = c_p dT + h dP$$

$$\delta Q = \lambda dV + \gamma dP$$

bonne, dans ce cas, $\delta Q = T dS$ on en déduit ;

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial U}{\partial T} ; \quad l = T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T$$

capacité thermique à v const

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial H}{\partial T} ; \quad h = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

capacité thermique à p const.

$$\lambda = T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_p ; \quad \mu = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v$$

On définit par ailleurs les chaleurs massiques

$$c_v = \frac{C_v}{m} , \quad c_p = \frac{C_p}{m}$$

On a les relations suivantes :

$$c_p - c_v = l \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -h \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha^2}{\chi_T} v T > 0 \quad (\text{Raye})$$
$$h = l \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -l \chi_T v = -T v \alpha$$
$$l = -T p \beta$$
$$\lambda = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \frac{c_p}{\alpha v}$$
$$\mu = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{c_v}{\beta p}$$

On introduit

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} > 1 \Rightarrow$$

$$\chi_S = \frac{\chi_T}{\gamma}$$

Comme $\gamma > 1$ et $\gamma = \frac{\alpha_T}{\alpha_S} = \frac{(\frac{\partial P}{\partial V})_S}{(\frac{\partial P}{\partial V})_T}$ on en déduit:

Dans le plan de Clapeyron, la pente de l'isentrope en un point est supérieure à la pente de l'isotherme au même point, et le rapport des pentes est γ , rapport de C_p et C_v .

TD: calculer ces coefficients pour le Gaz Parfait et Van der Waals

