
Project Tenji: Thermodynamique

Contents

1	Premier principe de la thermodynamique	3
1.1	Definitions	3
1.2	Chaleur	3
1.2.1	Transfer de la Chaleur	4
1.3	Travail	4
1.4	Type des variables	5
1.5	Système	5
1.6	Coefficients Thermo-élastiques	5
1.7	l'équilibre	6
1.8	Transformation	6
1.9	Zero principe de la thermodynamique	6
1.10	Premier principe de la thermodynamique	6
2	Gaz parfait	8
2.1	Definition	8
2.2	Lois de base	8
2.3	Lois relative au gaz parfait	9
2.4	Enthalpie	9
2.5	Capacité calorifique	10
2.6	Théorème de l'équipartition de l'énergie	10
3	Second principe de la thermodynamique	12
3.1	Definition	12
3.2	Second principe de la thermodynamique	12
3.3	L'entropie	12
3.3.1	L'equation différentielle du l'entropie	13
3.4	Cycles thermiques	13
3.4.1	L'entropie de vue statistique	14
4	Fonction thermodynamiques Gaz reels	16
4.1	Relations de Maxwell	16
4.2	Relation de Helmholtz	16
4.3	Coefficients calorimétriques	16
4.4	Autre system bivariants	17
4.5	Gaz reels	18
4.5.1	Equation d'état des gaz reels	19
5	Équilibre et stabilité des système thermodynamiques	20
5.1	En mécanique	20
5.2	L'entropie	20



5.3	Potentiel thermodynamique	21
5.4	Transitions de phase d'un corps pur	22
5.4.1	Point critique - triple	23
5.4.2	Representation pression-volume-temperature	23
5.4.3	L'entropie	23
5.5	Équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases	24
5.5.1	Équilibre d'un corps pur sous deux phases	24
5.5.2	Transitions de premiere espèce	24
5.5.3	Chaleur latente	24
5.5.4	Formule de Clapeyron	25
5.5.5	Transition de phase solid liquide	25
5.5.6	Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur	25
5.6	Transition de phase d'ordre élevé	25
5.6.1	Transition liquide-gaz au point critique	25
5.6.2	Transition superfluide de l'hélium liquide	26
5.6.3	Transition conducteur-supraconducteur	26
5.6.4	Transition ferromagnétique-paramagnétique	26

Chapter 1

Premier principe de la thermodynamique

1.1 Définitions

- Thermodynamique : C'est le lien entre les phénomènes thermiques et les phénomènes dynamiques .
- Variables thermodynamique : Sont des grandeurs mesurables comme (P,V,T ..).
- Energie : C'est la capacité de produire un travail.

1.2 Chaleur

La chaleur est l'énergie échangée lors d'un transfert thermique vers ou depuis un système thermodynamique.

- En variation de température la chaleur est :

$$\Delta Q = mc\Delta\theta$$

Avec c est la capacité calorifique, θ est la température.

- En changement d'état est :

$$\Delta Q = ml$$

Avec l est la chaleur latente (Enthalpie de changement d'état).

- $\Delta Q > 0 \implies$ System reçoit de chaleur
- $\Delta Q < 0 \implies$ System donne de chaleur

Note que :

- Un changement de température n'est pas nécessairement dû à un transfert de chaleur .
exemple :
L'augmentation de la pression dans un milieu adiabatique
- Un Transfert de chaleur n'est pas nécessairement dû à un changement de température .
exemple :
Fusion de l'eau.



1.2.1 Transfer de la Chaleur

- Par conduction :

Le transfer de la chaleur par conduction est le déplacement de la chaleur sans déplacement de la matier. La quantité de chaleur qui traverse un surface S pendant dt entre x et x+dx est :

$$\frac{\delta Q}{dt} = -kS \frac{d\theta}{dx}$$

Avec k est la conductivité thermique .

- Convection :
C'est le déplacement de chaleur par déplacement de la matière .
- Rayonnement :
C'est le déplacement de chaleur par les rayons électromagnétiques

1.3 Travail

Le travail d'une force est l'énergie fournie par cette force lorsque son point d'application se déplace . On a plusieurs type de travail :

- Travail mécanique :

$$\delta w = |F|dx = -PdV$$

Avec P est la pression , V est le volume .

- Travail électrique :

$$\delta w = Pdt$$

avec $P = U \times I$ est la puissance.

- Travail diélectrique :

$$\delta w = \vec{E}d\vec{P}$$

avec P vecteur de polarisation

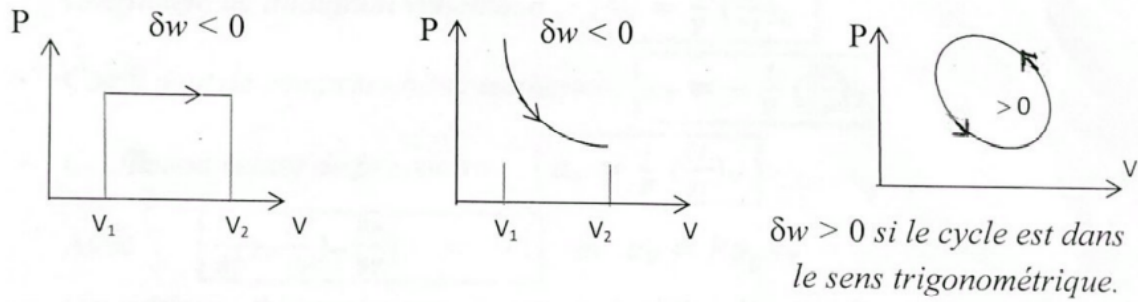
- Travail magnétique :

$$\delta w = BdM$$

avec B est le champ magnétique et dM est la variation de l'aimantation

On note que

- Le system reçu de travail lorsque : $\delta w > 0$.
- Le system donne de travail lorsque : $\delta w < 0$.



1.4 Type des variables

- Extensive :
Les variables extensive a un caractère additif, c-a-d si le système est multiplié par un nombre K, le variable est multiplié k. (exemple addition des volumes ..)
- Intensive :
les variables qui ne contiennent pas un caractère d'additif comme la (temperature , la pression ...)

1.5 Système

- Système Ferme :
C'est un système sans changement de matier .
- Système Isole :
C'est un system sans changement de matier et l'énergie .

1.6 Coefficients Thermo-élastiques

- Coefficient de dilatation volumique :

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

(P : a pression constant)

- Coefficient de compressibilité isotherme :

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

(T : a temperature constant)

- Coefficient relatif de pression :

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

(V : a volume constant)

On a la propriétés suivant :

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



et $\alpha_V = P\alpha_p k_T$

Preuve : on a $f(T, V, P) = cte \implies df = 0$

$$df = \frac{\partial f}{\partial T} dT + \frac{\partial f}{\partial P} dP + \frac{\partial f}{\partial V} dV = 0$$

- a $T = cte \implies dT = 0$

$$\frac{\partial f}{\partial V} dV = -\frac{\partial f}{\partial P} dP \implies \left(\frac{dV}{dP}\right)_T = \frac{-\frac{\partial f}{\partial P}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$$

- a $V = cte \implies dV = 0$

$$\frac{\partial f}{\partial T} dT = -\frac{\partial f}{\partial P} dP \implies \left(\frac{dT}{dP}\right)_T = \frac{-\frac{\partial f}{\partial P}}{\frac{\partial f}{\partial T}}$$

- a $P = cte \implies dP = 0$

$$\frac{\partial f}{\partial T} dT = -\frac{\partial f}{\partial V} dV \implies \left(\frac{dV}{dT}\right)_T = \frac{-\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$$

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

1.7 l'équilibre

Un system thermodynamique est en équilibre lorsque les paramètres qui le caractérisent , a l'échelle macroscopique , ne varient pas au cours du temps.

1.8 Transformation

- Adiabatique : sans échange de chaleur avec l'extérieur .
- Isotherme : la temperature du système reste constante .
- Isobare : la pression reste constante .
- Isochore : le volume reste constant .

1.9 Zero principe de la thermodynamique

Deux systemes en equilibre thermique avec un troisieme sont en equilibre thermique entre eux .

1.10 Premier principe de la thermodynamique

L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite, elle ne peut que se transformer.

Le principe introduit une énergie U appelé énergie interne du système qui est la somme de son énergie cinétique et potentielle a l'échelle microscopique, en l'absence du transfer du matière on a :

$$\Delta U = \delta w + \delta Q$$

- U est variable d'état
- U independent du chemin suivit



- $\Delta U = 0$
 - Lors d'un cycle
 - Pour un system isole

Chapter 2

Gaz parfait

2.1 Définition

Un gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement des gaz réels à basse pression.

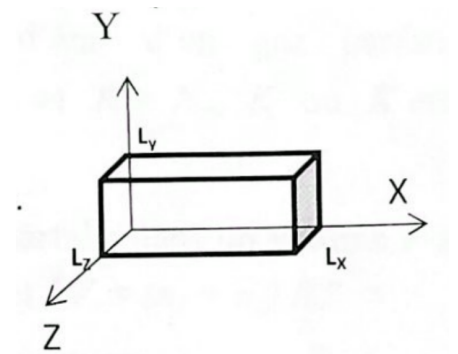
2.2 Lois de base

Soit une boîte qui contient un gaz parfait monoatomique .

Volume : $V = l_x l_y l_z$.

La masse d'une particule : m .

Vitesse de la particule : $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$



- La particule frappe le plan $l_y l_z$ à $x = 0$ puis elle marche l_x et frappe le plan $l_y l_z$ à $x = l_x$ et elle rebondit sur le plan $l_y l_z$ à $x = 0$.

Lors d'une collision élastique d'une particule avec la paroi $l_y l_z$:

– Le moment cinétique selon x : $\Delta P_x = 2mv_x$

– Le temps qui sépare deux collisions : $\Delta t = \frac{2l_x}{v_x}$

- L'équation fondamentale de la dynamique : $F = \frac{dP}{dt}$
 $\implies F_x = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x^2}{2l_x} = 2 \frac{\langle \varepsilon \rangle}{3l_x}$ Avec $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ (l'énergie cinétique)
- Pour N particules : $F = 2N \frac{\langle \varepsilon \rangle}{3l_x}$
- Alors la pression sur cette paroi :
 $P = \frac{F}{S} = 2N \frac{\langle \varepsilon \rangle}{3l_x l_y l_z} = 2 \frac{N \langle \varepsilon \rangle}{3V}$

$$P = \frac{2U}{3V}$$

Avec U est l'énergie interne du système.



2.3 Lois relative au gaz parfait

- L'expression des gaz parfait :

– Loi de Boyle-Mariotte :

A une temperature constant :

$$P.V = cte$$

– Loi d'Avogadro :

Des volumes égaux de gaz parfait , a la meme temperature , a la meme pression , contiennent le meme nombre de moles.

– Loi de Gay-Lussac :

A P constant , le rapport $\frac{V}{T}$ est constant avec T en kelvin

– Loi de Charles :

A V constant ,le rapport $\frac{P}{T}$ est constant avec T en kelvin .

D'apres les lois precedent :

$$PV = nRT$$

Avec : $\begin{cases} R = N_{av}K = 8.31 \\ K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ est la constant de boltzmann.} \\ N_{av} \text{ est le nombre d'avogadro.} \end{cases}$

- Loi de Dalton : Soit un melange de 2 gas parfaits dans un volume V a la temperature T .

$$P_1V = n_1RT \text{ et } P_2V = n_2RT \text{ et } PV = (n_1 + n_2)RT \implies \frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2} = \frac{P}{n_1 + n_2}$$

$$P = P_1 + P_2$$

- Loi de Joule :

D'apres le loi de Base : $U = \frac{3}{2}PV$

D'apres l'expression des gaz parfaite : $PV = nRT = (N/N_{av})N_{av}KT = NKT$

$$U = \frac{3}{2}NKT$$

2.4 Enthalpie

L'enthalpie joue pour les transformations à pression constante, le rôle que joue l'énergie interne pour les transformations à volume constant.

$$H = U + PV$$

Pour les processus effectués à pression constante, la variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée) pour rester à température constante :

$$\Delta H = Q_p = \Delta U + P\Delta V$$



2.5 Capacité calorifique

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de un degré la température d'une substance.

On définit deux grandeurs macroscopiques que sont les capacités calorifiques:

- à pression constant :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T}_V$$

- à volume constant :

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{\partial H}{\partial T}_P$$

Dans la grandeur molaire :

$$C_{V_m} = \frac{C_V}{n} = \begin{cases} \text{Pour un gaz monoatomique : } C_{V_m} = \frac{3}{2}R \\ \text{Pour un gaz diatomique : } C_{V_m} = \frac{5}{2}R \\ \text{Pour un gaz polyatomique : } C_{V_m} = \frac{6}{2}R = 3R \end{cases}$$

$$C_{P_m} = \frac{C_P}{n} = R + C_{V_m}$$

On définit : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P_m}}{C_{V_m}}$

2.6 Théorème de l'équipartition de l'énergie

En physique statistique classique, l'équipartition de l'énergie est un résultat remarquable selon lequel l'énergie totale d'un système à l'équilibre thermodynamique est répartie en parts égales en moyenne entre ses différentes composantes.

Dans un système à l'équilibre à la température T , chaque degré de liberté contribue pour $1/2k_B T$ à l'énergie totale, où k_B est la constante de Boltzmann.

- Pour un gaz monoatomique :

Un gaz monoatomique possède 3 degrés de liberté de translation seulement.

$$\Rightarrow \varepsilon_i = \frac{1}{2}m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\Rightarrow U = \langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT = \frac{3}{2}KT$$

Pour N particule :

$$U = \frac{3}{2}NKT \Rightarrow C_{V_m} = \frac{3}{2}R$$

- Pour un gaz diatomique :

Un gaz diatomique possède 3 degrés de liberté de translation et 2 degrés de liberté de rotation seulement.

$$\Rightarrow \varepsilon_i = \frac{1}{2}m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}I(\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

$$\Rightarrow U = \langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT = \frac{5}{2}KT$$

Pour N particule :

$$U = \frac{5}{2}NKT \Rightarrow C_{V_m} = \frac{5}{2}R$$



- Pour un gaz polyatomique :

Un gaz polyatomique possédant 3 degrés de liberté de translation et 3 degrés de liberté de rotation.

$$\Rightarrow \varepsilon_i = \frac{1}{2}m_0(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}I(w_x^2 + w_y^2) + w_z^2$$

$$\Rightarrow U = \langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT = 3KT$$

Pour N particule :

$$U = 3NKT \Rightarrow \boxed{C_{Vm} = 3R}$$

Chapter 3

Second principe de la thermodynamique

3.1 Definition

- Transformation réversible : C'est une transformation où le système est une suite d'états d'équilibre infiniment voisins
- Transformation irréversibles : (n'est pas réversible) , comme les phénomènes suivants :
 - Les phénomènes de frottement
 - Les phénomènes de diffusion (comme mélanges de l'eau et sel etc ...)
 - les échanges de chaleur (La chaleur est reçue par le système le plus froid)
 - Les réactions chimiques

3.2 Second principe de la thermodynamique

La deuxième loi de la thermodynamique affirme qu'il est impossible que la chaleur s'écoule spontanément d'un corps froid vers un corps chaud, mais qu'elle peut se déplacer de cette façon si un certain travail est effectué.

3.3 L'entropie

Le terme entropie caractérise le degré de désorganisation.

- L'entropie est une grandeur additive
- L'entropie reste constante dans une transformation adiabatique réversible
- L'entropie augmente strictement dans une transformation adiabatique irréversible
- Dans une transformation non adiabatique la variation d'entropie est la somme de deux termes :
 - l'échange de chaleur avec l'extérieur
 - Transformation internes $\begin{cases} > 0 \text{ si irréversible} \\ = 0 \text{ si réversible} \end{cases}$



3.3.1 L'équation différentielle de l'entropie

Si δQ_e est la quantité de chaleur fournie par le milieu extérieur au système, T est la température de la source de chaleur, on a :

$$dS = \frac{\delta Q_e}{T} + dS_i$$

- dS : est la variation d'entropie du système
- dS_i : est la création d'entropie $\begin{cases} > 0 \text{ si irréversible} \\ = 0 \text{ si réversible} \end{cases}$
- $\frac{\delta Q_e}{T}$: Terme d'échange avec l'extérieur

Note que dS est une différentielle totale exacte : elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi.

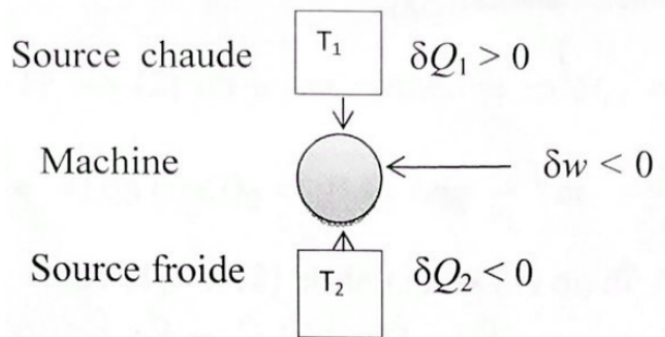
En peut écrire dans le cas réversible :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

3.4 Cycles thermiques

- Machine diatherme :
C'est la machine la plus simple qui peut fournir un travail au cours d'un cycle .

- La machine recevant au cours d'un cycle une quantité de chaleur δQ_1 d'une source à T_1
- La machine fournit un travail (donne de travail)
- La machine donne de chaleur δQ_2 à une source à T_2 ou $T_2 < T_1$



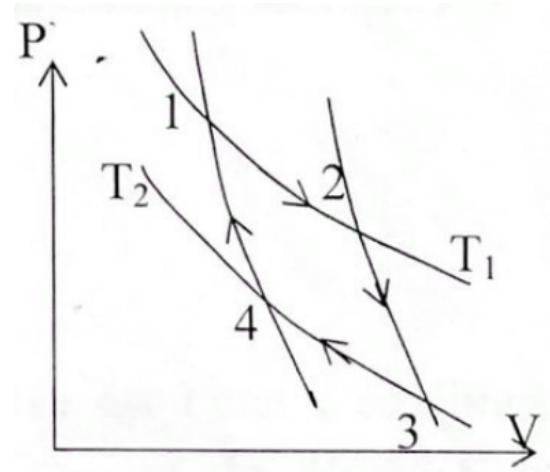
Lorsque $\delta w < 0$, l'efficacité d'une machine est :

$$\eta = \frac{|\delta w|}{\delta Q_1} = \frac{\delta Q_1 + \delta Q_2}{\delta Q_1}$$

- Cycle de Carnot :
C'est le moteur idéal, il est réversible, donc il est forcément composé de 2 isothermes et de 2 adiabatiques qui permettent de passer de l'isotherme chaude T_2 à l'isotherme froide T_1 .
 Q_1 et Q_2 sont forcément échangées sur les isothermes puisque les autres transformations n'échangent pas de chaleur.
Calculons l'efficacité :



- 1 → 2 :
On a un Isotherme : $\delta Q_1 = -\delta w = P_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
- 2 → 3 :
On a un adiabatique : $P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$
- 3 → 4 :
On a un Isotherme : $\delta Q_2 = P_3 V_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$
- 4 → 1 :
On a un adiabatique : $P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma$



D'après le premier principe : $W_{\text{cycle}} = -Q_1 - Q_2$ car $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$

D'après le second principe : $\Delta S_{\text{cycle}} - \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right) = 0$

Puisque la transformation est réversible alors $\Delta S_{\text{cycle}} = 0 \implies \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

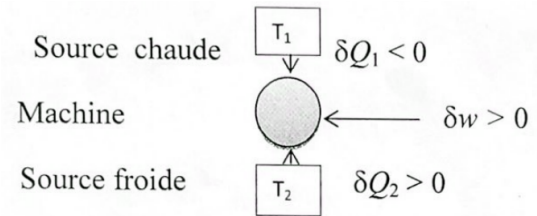
D'où $\eta = \left|\frac{W}{Q_2}\right| = \left|\frac{-Q_2 - Q_1}{Q_2}\right| = \left|-1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right| = \left|-1 + \frac{T_1}{T_2}\right| = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

• Réfrigérateur :

Ils pompent de la chaleur d'un corps froid et la transmettent à un corps chaud grâce à un compresseur et à un détendeur qui permettent cette opération. Ce cycle nécessite de l'énergie motrice (absorption de travail).

- La machine absorbe de travail
- La machine donne de chaleur δQ_1 a une source a T_1
- La machine absorbe de chaleur δQ_2 de source a T_2 ou $T_2 < T_1$



D'après le premier principe au cours d'un cycle : $\delta Q_1 + \delta Q_2 + \delta w = 0$, l'efficacité :

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\delta Q_2}{\delta w} = \frac{\delta Q_2}{-\delta Q_1 - \delta Q_2} \text{ avec } \frac{\delta Q_2}{\delta Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\delta Q_2}{\delta w} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

3.4.1 L'entropie de vue statistique

L'entropie du système est définie comme une mesure du désordre du système ou du manque d'information.

Boltzmann définit l'entropie par $S = -k \sum_{m=1}^M P_m \ln(P_m)$, ou k est la constante de Boltzmann, P_m est la probabilité d'un événement parmi M autres .

- S est minimum (null) lorsque l'une des probabilité vaut 1 et les autres null . (l'information est complete)



- S est maximum , lorsque les M événement sont équiprobables .
- S augmente lorsque M augmente .

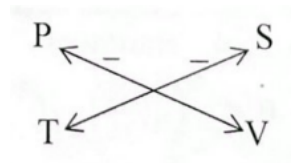
Chapter 4

Fonction thermodynamiques Gaz reels

4.1 Relations de Maxwell

Pour un système entièrement décrit par les grandeurs pression P , température T , entropie S et volume V , on retient généralement un ensemble de quatre relations relatives à l'énergie interne, à l'enthalpie, à l'énergie libre et à l'enthalpie libre :

- $-(\frac{\partial P}{\partial S})_V = (\frac{\partial T}{\partial V})_S$
- $(\frac{\partial V}{\partial S})_P = (\frac{\partial T}{\partial P})_S$
- $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = (\frac{\partial S}{\partial V})_T$
- $(\frac{\partial V}{\partial T})_P = -(\frac{\partial S}{\partial P})_T$



4.2 Relation de Helmholtz

L'énergie libre de Helmholtz est un concept en thermodynamique où le travail d'un système isolé avec la température et le volume constants est mesuré en utilisant le potentiel thermodynamique. Il peut être décrit comme l'équation suivante :

$$F = U - TS$$

- F : Helmholtz énergie
- U : Energie interne
- T : Temperature de l'environnement
- S : Entropie

4.3 Coefficients calorimétriques

En thermodynamique, les coefficients calorimétriques et thermoélastiques sont des coefficients permettant d'exprimer:

- la chaleur absorbée par un système thermodynamique
- les variations de volume et de pression de ce système



Dans une transformation réversible, la chaleur Q absorbée par un corps pur ou un mélange de composition constante peut être exprimée à l'aide de coefficients calorimétriques :

- $\delta Q = TdS = C_V dT + l dV$
- $\delta Q = TdS = C_P dT + \mathcal{K} dP$

avec

- S : l'entropie
- T : la température
- P : la pression
- V : le volume
- $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$: capacité thermique isochore
- $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$: capacité thermique isobare
- $l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$: coefficient de dilatation isotherme (chaleur latent)
- $\mathcal{K} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$: coefficient de compression isotherme

Avec l'énergie interne

La différentielle de l'énergie interne U si le processus est réversible et si le travail n'est dû qu'aux forces de pression s'écrit :

$$dU = -PdV + TdS$$

en substituant $TdS = C_V dT + l dV$ on obtient :

$$dU = C_V dT + (l - P) dV$$

Avec l'enthalpie

La différentielle de l'enthalpie H si le processus est réversible et si le travail n'est dû qu'aux forces de pression s'écrit :

$$dH = VdP + TdS$$

en substituant $TdS = C_p dT + \mathcal{K} dP$ on obtient :

$$dH = C_p dT + (\mathcal{K} + V) dP$$

4.4 Autre system bivariants

- Force de traction

$$\delta w = f dL$$

Dans ce cas

- la pression P est associée à f, f étant la force de traction
- V associée à $-L$ ou L est la longueur du fil.

$$dU = TdS + fdL; H = U - fL$$

- Force électromotrice

$$\delta w = -Edq$$

Dans ce cas

- la pression P est associe a E force électromotrice
- V associe a q charge débitée.

$$\text{On a } \begin{cases} \delta Q = TdS = C_V dT + ldV \\ \delta Q = TdS = C_P dT + \mathcal{K}dP \end{cases} \implies \boxed{C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$$

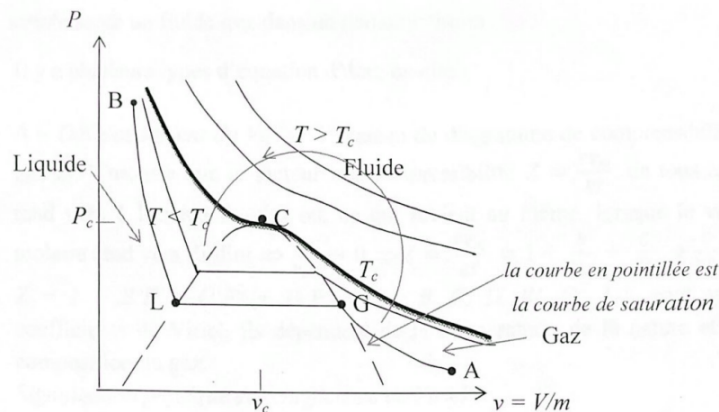
4.5 Gaz reels

Dans la pratique , les gaz reels ne peuvent être représentés par des equation simples que dans un intervalle limite.

Pour des domaines plus larges ,la relation entre les variables d'état est établie expérimentalement. Les diagramme les plus commodes sont:

- Diagramme d'Andrews:

La diagramme Andrews est la représentation en Plan (P-V) sur le comportement du système gaz-liquide d'une substance.



- Pour $T < T_C$, l'isotherme présente trois parties :
 - * AG : phase gazeuse
 - * GL : phase de liquéfaction \implies équilibre liquide-gaz du fluide.
 - * LB : phase liquide seule

Lorsque T augmente LG diminue jusqu'à s'annuler pour $T = T_C$.

L'ensemble des extrémités LG représente la courbe de saturation.

En compression isotherme du fluide , en G apparait la premiere goutte de liquide , en L disparette la derniere bulle de gaz

- Pour $T > T_C$, les courbes prennent plus une forme hyperbolique.

Note que :

- En point C les phases liquide et gaz ont les memes propriétés.
- Au-dessus de T_C , il est impossible de liquéfier le gaz pour toute pression.



4.5.1 Equation d'état des gaz reels

Il est plus commode de décrire un fluide par une equation d'état que par un reseau d'isothermes. Cependant, les equations d'état ne représentent de façon satisfaisante un fluide que dans un domaine limite.

il ya plusieurs types d'équation d'état, on cite :

- Développement du Viriel :

L'équation d'état du Viriel est une équation d'état utilisée pour décrire le comportement des fluides. Elle s'écrit le plus souvent comme l'expression de Z (le facteur de compressibilité) en fonction des puissances de $\frac{1}{V_m}$ (le volume molaire) ou en fonction de la pression P :

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

Les coefficients $B, C, D, B', C', D' \dots$ est appelé les coefficients du Viriel. Les coefficients sont déterminés expérimentalement pour les fluides reels.

On note le facteur de compressibilité : $Z = \frac{PV_m}{RT}$

Physiquement, le deuxième terme de l'équation de Viriel décrit la déviation par rapport à l'idéalité due aux interactions entre paires de molécules

le troisième terme décrit la déviation due aux interactions entre triplets de molécules.

- Equation de Van der Waals :

L'équation d'état de van der Waals fut historiquement une avancée considérable par rapport à l'équation des gaz parfaits, puisque, en plus de décrire le comportement d'un gaz réel plus précisément que le modèle des gaz parfaits.

L'équation :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

avec :

- a : le terme de cohésion (constant)
- b : le covolume molaire (constant)
- n : nombre de moles

Chapter 5

Équilibre et stabilité des système thermodynamiques

5.1 En mécanique

L'énergie mécanique E_m d'un système, soumis seulement à des forces qui dérivent d'une énergie potentielle E_p , se conserve, ce que l'on traduit par l'équation :

$$E_m = E_c + E_p = cte$$

Pour un système mécanique soumis a des forces qui dérivent d'une énergie potentielle $\begin{cases} E_c : \text{Energie cinetique} \\ E_p : \text{Energie potentielle} \end{cases}$

- La condition d'évolution : $dE_p \leq 0$
- La condition d'équilibre : $(\frac{dE_p}{dq})_{eq} = 0$
- La condition de stabilité : $(\frac{d^2 E_p}{dq^2})_{eq} > 0$

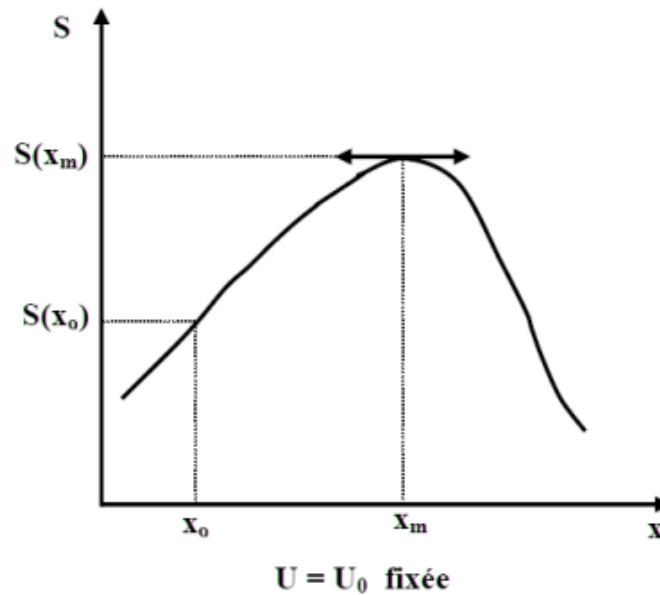
5.2 L'entropie

Pour un System thermodynamique isole ona :

$$\Delta S \geq 0$$

L'entropie ne peut qu'augmenter, ou (- S) ne peut que décroître ; par analogie avec la mécanique et l'énergie potentielle (qui est minimale en une position d'équilibre stable), (- S) représente un potentiel thermodynamique pour un système isolé.

Un état d'équilibre correspond a un maximum de S (minimum de -S) pour une énergie interne constant donne:



Mais l'emploi de ce potentiel est rarement intéressant car les systèmes réels échangent le plus souvent matière et énergie avec l'extérieur.

5.3 Potentiel thermodynamique

On appelle potentiel thermodynamique d'un système soumis à un certain nombre de contraintes, toute fonction qui décroît au cours de l'évolution spontanée du système, l'équilibre thermique correspondant à son minimum.

Exemples

- Système mécanique : énergie potentielle.
- Système fermé thermodynamiquement isolé : néguentropie $-S$.
- Evolution monotherme et isochore : potentiel F .
 F est l'énergie libre (énergie de Helmholtz)

$$F = U - TS$$

la variation de la fonction F est égale au travail fourni par le système si la transformation est effectuée à T constante et si elle est réversible.

- Evolution monotherme et monobare : potentiel G .
 G est l'enthalpie libre (énergie libre de Gibbs) :

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

Le changement d'enthalpie libre ΔG , correspond au travail maximal qui peut être extrait d'un système fermé à température et pression fixes, hors le travail dû à la variation de volume.

Ces différents potentiels thermodynamiques correspondent aux différents jeux de variables d'état utilisés.

Nom	Formule	Variable
Energie Interne	U	S, V
Energie libre de Helmholtz	$F = U - TS$	T, V
Enthalpie	$H = U + PV$	S, P
Enthalpie libre de Gibbs	$G = U + PV - TS$	T, P

En particulier :

- Quand la température (T) et les paramètres extensifs d'un système fermé sont maintenus constants, l'énergie libre de Helmholtz (F) diminue et atteint un minimum à l'équilibre.
- Quand la pression (P) et les paramètres extensifs d'un système fermé sont maintenus constants, l'enthalpie (H) diminue et atteint un minimum à l'équilibre.
- Quand la température (T), la pression (P) et les paramètres extensifs d'un système fermé sont maintenus constants, l'enthalpie libre de Gibbs (G) diminue et atteint un minimum à l'équilibre.

5.4 Transitions de phase d'un corps pur

Un corps pur est un système constitué d'une seule espèce chimique qu'il peut exister dans des états différents (gaz, liquide, solide)

- Équilibre liquide-gaz :
le passage de l'état liquide à l'état gazeux s'effectue de 2 façons:
 - Par compression ou détente isotherme en dessous de T_C .
 - Par vaporisation dans le vide ou dans une atmosphère gazeuse:
 - * Dans le vide :
Si le liquide est en petite quantité \implies la vaporisation est instantanée.
Si le liquide est en quantité suffisante \implies La vaporisation est partielle et arrête dès que la pression atteint la pression saturante P_s (correspondant à l'équilibre liquide-gaz)
On note que pour $P < P_s$ la vapeur comporte comme un gaz parfait
 - * Dans une atmosphère gazeuse:
La vaporisation est lente et s'arrête lorsque la pression partielle de la vapeur est égale à P_s

On note que dans les 2 cas (vide-gaz), la vaporisation produit un refroidissement du liquide qui reste

- Équilibre liquide-solide:
Le passage de l'état liquide à l'état solide ou l'inverse ne peut pas se faire de façon brutale.
La pente de la courbe d'équilibre $P(T)$ peut être :

$$- \frac{\partial P(T)}{\partial T} > 0$$

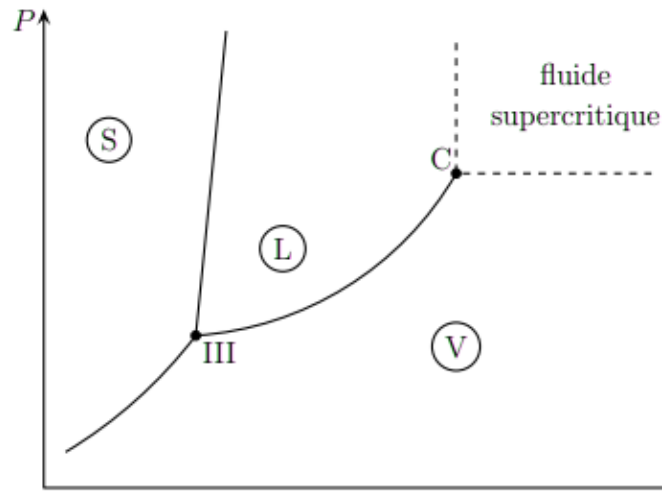
* La fusion s'accompagne d'une dilatation.

$$- \frac{\partial P(T)}{\partial T} < 0$$

* La fusion s'accompagne d'une contraction (comme dans le cas de l'eau)

Remarque : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ pour tous les corps.

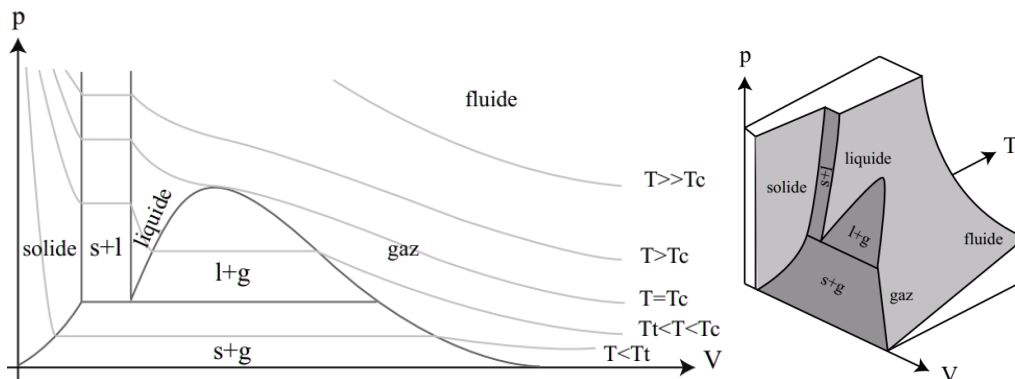
5.4.1 Point critique - triple



C : point critique .
III : point triple

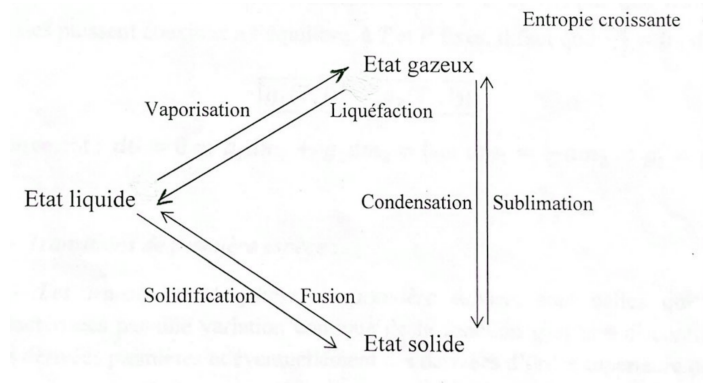
- Le point triple d'un corps pur est l'unique pression et l'unique température pour lesquelles le corps pur peut se trouver dans les trois phases simultanément.
- Le point critique d'un corps pur est l'unique pression et l'unique température au de là desquelles il n'y a plus de distinction possible entre liquide et solide.
Lorsqu'un corps pur est dans un état tel que $P > P_C$ et $T > T_C$ alors il est dit être en phase fluide supercritique.

5.4.2 Représentation pression-volume-température



5.4.3 L'entropie

Comme l'entropie est une mesure du désordre, elle croît lorsqu'on passe de la phase solide à la phase liquide et de la phase liquide à la phase gazeuse.



5.5 Équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

5.5.1 Équilibre d'un corps pur sous deux phases

Pour que les deux phases puissent coexister à l'équilibre, à T et P fixes, il faut que :

$$g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

5.5.2 Transitions de première espèce

Les transitions de phase de première espèce, sont celles qui sont caractérisées par :

- une variation continue de la fonction g .
- une discontinuité des dérivées premières et éventuellement des dérivées d'ordre supérieure de g .

s et v sont les dérivées d'ordre 1.

$$dg = -sdT + vdP \quad \left\{ \begin{array}{l} s = \frac{S}{m} \\ v = \frac{V}{m} \end{array} \right. \quad \text{Les dérivées d'ordre supérieur, telles que :}$$

- la capacité thermique à $P = cte$:

$$c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_P$$

- le coefficient de compression isotherme :

$$\mathbb{K}_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T$$

- le coefficient de dilatation volumique:

$$\alpha_v = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T} \right)_{T,P}$$

5.5.3 Chaleur latente

L'enthalpie massique de transition d'un corps pur $\Delta h_{12} = \frac{\Delta H_{12}}{m}$ de la phase 1 vers la phase 2.

cette enthalpie massique est la chaleur latent l_{12} pour réaliser la transition à température et une pression constantes.

$$l_{12} = \int \delta Q_p = \int dU + PdV = \int dU + d(PV) = \int dH, \text{ et } \delta Q_p = TdS \text{ alors :}$$

$$l_{12} = \Delta h_{12} = T \Delta s_{12}$$

5.5.4 Formule de Clapeyron

Pour 2 états voisins d'un corps pur sous 2 phases on a les égalites suivant :

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \implies dg_1 = dg_2 \implies \left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P dT$$

puisque $v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T$ et $s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \implies$.

$$\boxed{\frac{dP_{12}}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}}$$

5.5.5 Transition de phase solid liquide

Lors d'un fusion l'entropie augmente, $\Delta h_f = T(v_L - v_S) \frac{dP_{sL}}{dT} > 0$ donne $v_L > v_S$ si $\frac{dP_{sL}}{dT} > 0$, c'est le cas le plus frequent.

lorsque $\frac{dP_{sL}}{dT} < 0$, ce qui est le cas de l'eau, on a $v_L < v_S$.

5.5.6 Équilibre liquide-vapeur d'un corps pur

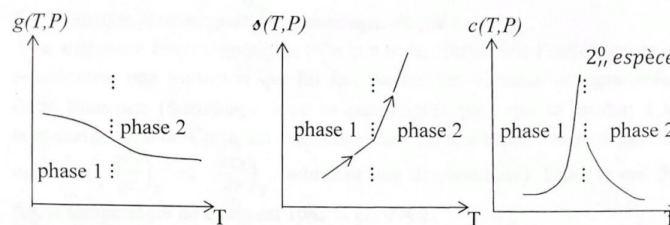
Cette équation est obtenue en intégrant la formule de Clapeyron en supposant que l'enthalpie de vaporisation varie linéairement en fonction de la température. La formule de Dupré s'exprime selon :

$$\ln(P) = \alpha - \frac{\beta}{T}$$

5.6 Transition de phase d'ordre élevé

- l'enthalpie libre massique g et ses dérivées premiers (l'entropie massique s , v , etc.) sont des fonction continues
- Les dérivées d'ordre supérieur de g (ex: C_p), peuvent être discontinues.

Comme l'entropie massique ne varie pas, les transitions de phase d'ordre élevé sont caractérisées par l'absence de chaleur latente de transition.



5.6.1 Transition liquide-gaz au point critique

Un exemple de transition de phase de deuxième espèce, que l'on peut observer facilement, est la transition de phase liquide-gaz au point critique

En ce point la relation de Clapeyron $\Delta h_{ij} = T(v_j - v_i) \frac{dP_{ij}}{dT}$ donne $\Delta h_{ij} = 0$ puisque $v_j = v_i$ et $\frac{dP_{ij}}{dT}$ est fini



5.6.2 Transition superfluide de l'hélium liquide

La capacité thermique massique c du liquide hélium I augmente considérablement lorsque la température diminue au voisinage de 2 K. En dessous de 2,17 K l'hélium est un autre liquide: l'hélium II. Au cours de la transition de phase He I \rightarrow He II, on ne constate aucune variation de volume, aucune enthalpie de transition, mais une discontinuité de $c \implies$ transition de phase de deuxième espèce

5.6.3 Transition conducteur-supraconducteur

En dessous d'une certaine température de transition, la résistivité de certains solides s'effondre. Ils deviennent supraconducteurs. En l'absence de champ magnétique appliqué, la transition a les caractères d'une transition de deuxième espèce:

pas d'enthalpie de transition, mais une variation brutale de la capacité thermique à pression constante (C_p)

Lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique, la température de transition décroît et une enthalpie de transition apparaît: la transition de phase est alors de 1^{er} espèce.

5.6.4 Transition ferromagnétique-paramagnétique

Une substance ferromagnétique, telle que le fer subit sous l'influence de la température une transition que lui fait perdre son aimantation spontanée.

Cette transition (ferromagnétique \rightarrow paramagnétique), qui se produit à la température dite de Curie, est considérée comme une transition de troisième espèce ($\frac{\partial C_p}{\partial T}$)_p et ($\frac{\partial C_p}{\partial P}$)_T subissent une discontinuité. Dans le cas du fer, la température de Curie est 1043K