

Capacité calorifique des solides



N_p atomes dans le solide

$\Rightarrow 3N_p$ translation.

$3N_p$ ressorts.

$\epsilon_p \frac{1}{2} k x^2$ } $f = 6N_p$

$$\langle E \rangle = U = 6N_p \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3N_p k_B T = 3N \underbrace{N_A}_{R} k_B T = 3NRT$$

$$U = 3NRT \Rightarrow C_v = 3NR \quad | \quad C_v = 3R$$

NaCl ?



\rightarrow 1 mole de NaCl = 1 mole de Na + 1 mole de Cl
2 moles d'atomes

$$\rightarrow C_v^{NaCl} = 6R$$

Résumé, pour un gaz parfait :

$$U = Nc_v T \quad H = Nc_p T \quad c_v = \frac{f}{2} R \quad c_p = \frac{f+2}{2} R \quad \gamma = \frac{f+2}{f}$$

		f	c_v	c_p	γ
Gaz monoatomique		3	$3/2 R$	$5/2 R$	$5/3 = 1.67$
Gaz diatomique (sans vibration)		5	$5/2 R$	$7/2 R$	$7/5 = 1.4$
Gaz diatomique (avec vibration)		7	$7/2 R$	$9/2 R$	$9/7 = 1.28$

Pour les solides, modèle de Dulong-Petit

Capacité calorifique molaire, par moles d'atomes !

$$c = 3R$$

non compressible $\rightarrow V = \text{cte}$
 $c_p = c_v = c$

5. Loi de Dalton

Dans un gaz parfait il n'y a pas d'interaction des molécules de gaz entre elles autres que par des chocs élastiques.

Dans un mélange parfait de gaz parfaits, les molécules des différentes espèces chimiques n'interagissent que par chocs élastiques

Exemple : air composé de N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , H_2O ...

Considérons i espèces chimiques (gaz parfaits) à la température T avec N_i le nombre de moles pour chaque espèce.

$$N = \sum_i N_i$$

Si les atomes / molécules du mélange n'interagissent pas entre elles sauf par chocs élastiques

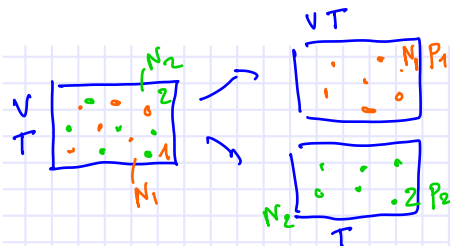
$$U = \sum_i U_i$$

*U_i énergie interne
de l'espèce i*

Si le mélange est parfait, il se comporte comme un gaz parfait et alors

$$pV = NRT$$

Soit p_i la pression partielle de l'espèce i . C'est par définition la pression qu'aurait l'espèce i si elle occupait seule le volume V



$$p_i V = N_i R T$$

$$\sum_i p_i V = \sum_i N_i R T \Rightarrow V \sum_i p_i = R T \sum_i N_i = R T N = p V$$

$$\sum_i p_i = p \Rightarrow p = \sum_i p_i$$

La pression totale est alors la somme de toutes les pressions partielles. C'est la loi de Dalton

$$p = \sum_i p_i$$

soit

$$x_i = \frac{N_i}{N}$$

$$p_i V = N_i RT = \frac{N_i}{N} \cdot NRT = x_i p V$$

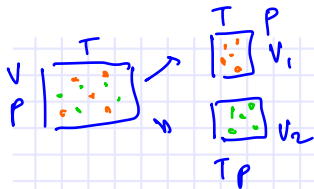
$$p_i V = x_i V$$

la fraction molaire de l'espèce i.

$$p_i = x_i p$$

Considérons chaque espèce prise à la pression p du mélange. Le volume partiel V_i est le volume qu'occuperait l'espèce i .

$$p V_i = N_i RT$$



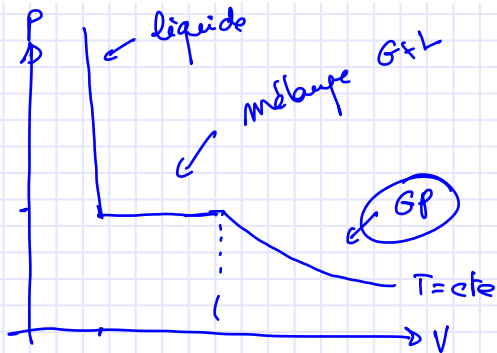
$$p \sum_i V_i = RT \sum_i N_i = NRT = p V$$

alors

$$\sum_i V_i = V$$

$$\underline{V_i = x_i V}$$

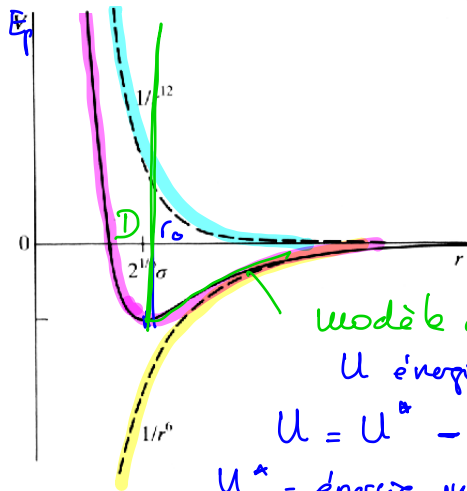
6. Au delà du gaz parfait : van der Waals



1. Une force attractive qui
→ quand la distance entre
molécules →
2. force répulsive telle
que arrivé à une distance
D les molécules ne se
rapprochent plus



Potentiel de Lennard Jones



interaction attractive $-\frac{1}{r^6} E_p$

interaction répulsive $+\frac{1}{r^{12}}$

$$E_p = -A_1 \frac{1}{r^6} + A_2 \frac{1}{r^{12}}$$

modèle de Van der Waals -

U énergie interne du fluide de VdW

$$U = U^* - a N \frac{N}{V}$$

U^* = énergie interne du GP

μ est diminué d'une composante proportionnelle à N et prop. au nombre de vois par unité de volume $\frac{N}{V}$ a : caractéristiques du gaz

V : volume du récipient

V^* volume accessible aux particules $V = V^* + N \underbrace{\left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^3 \right)}_b$

$$V = V^* + bN$$

$$\mu = \mu^* - a \frac{N^2}{V}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_S = -p = \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial V} \right)_S + \frac{aN^2}{V^2} ; \quad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial V} \right)_S = -p^*$$

$$-p = -p^* + \frac{aN^2}{V^2} \Rightarrow p^* = p + \frac{aN^2}{V^2} \quad p^* V^* = \left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) \cdot (V - bN)$$

$$p^* V^* = NRT \Rightarrow$$

$$NRT = \left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - bN)$$

Au final, l'équation d'état devient

$$(p + a \frac{N^2}{V^2})(V - bN) = NRT$$

a et b dépendent du gaz. $n = N/V \rightarrow 0$ on retrouve le gaz parfait.

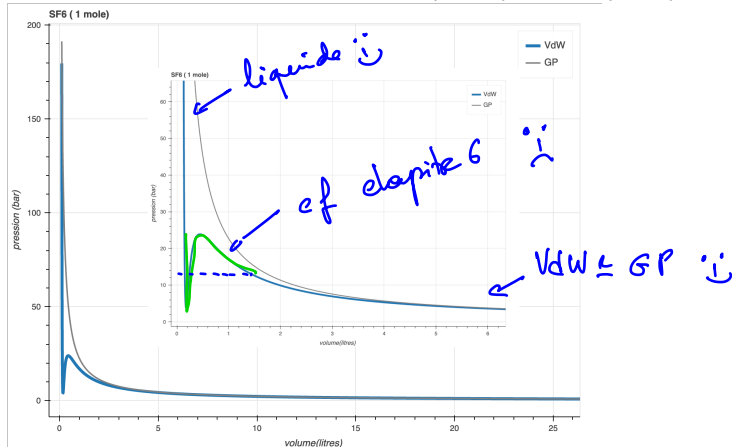
a en $\text{Pa m}^6 \text{mol}^{-2}$

b en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

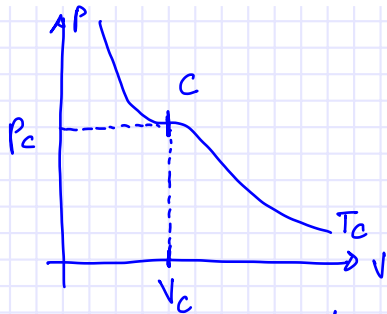
$$\frac{N}{V} \rightarrow 0 \quad \left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) \cdot V \left(1 - \frac{bN}{V} \right) = NRT \rightarrow pV = NRT$$

Exemple : Gaz SF_6 , $a = 0,786 \text{ m}^6 \text{ Pa/mol}^2$; $b = 8,786 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Comparaison des isothermes VdW (bleue) et GP (grise) à $T=273\text{K}$



7. Isothermes en coordonnées réduites



Une température T_c telle que l'isotherme présente un point d'inflexion
point d'inflexion : **C point critique**

T_c température critique

V_c volume critique P_c pression critique

au lieu du volume V : volume molaire $\frac{V}{N}$

$$T_c = \frac{1}{R} \frac{8a}{27b}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

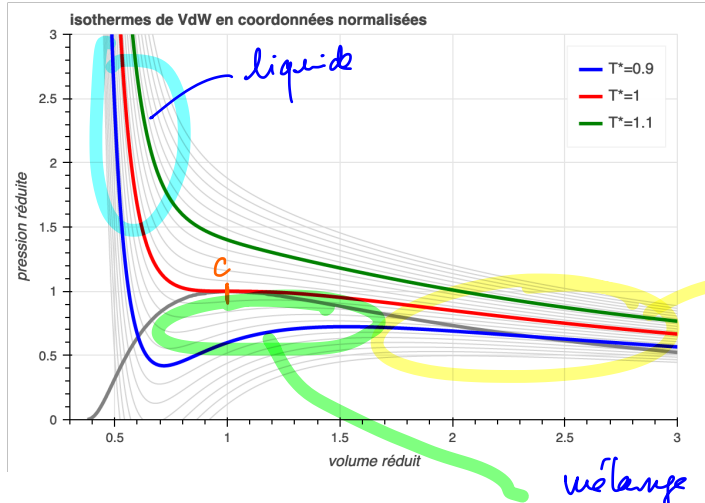
$$V_c = 3b$$

\Rightarrow cf exercices

Coordonnées réduites

$$\frac{T}{T_c} = T_r ; \quad P_r = \frac{P}{P_c} ; \quad V_r = \frac{V}{V_c} \Rightarrow P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

Coordonnées normalisées aux valeurs critiques



$$P_r(v_r) = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}$$

VI - Changements d'état

Prof. Cécile Hébert

31 mars 2024

Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Troisième principe de la thermodynamique
2. Concavité de $S(U,V)$
3. Convexité de $U(S,V)$
4. Signes des capacités thermiques
5. Courbure des potentiels thermodynamiques
6. Stabilité en termes de $U(S,V)$
7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction
8. Interprétation du modèle du gaz de vdW
9. Diagrammes de phases
10. Chaleurs latentes de changement de phase
11. Etats hors équilibre (surfusion)

1. Troisième principe de la thermodynamique

Lorsque la température d'un système tend vers le 0 absolu (qui ne peut jamais être atteint) son entropie tend vers 0

Corrolaire (non démontré) quand $T \rightarrow 0$ C_p et $C_v \rightarrow 0$

2. Concavité de $S(U,V)$ Concave  [Convexe L'entropie S est une fonction concave de l'énergie interne et du volume

1	2
$S(U_1, V)$	$S(U_2, V)$
$V \quad U_1$	$U_2 \quad V$

système total fermé volume $2V$
 séparé en 2 sous systèmes de volumes V

système total énergie interne $U_0 = U_1 + U_2$ on définit $U = \frac{U_0}{2}$
 $= 2U$
 volume total $V_0 = 2V$

$$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2 = S(U_1, V) + S(U_2, V)$$

Je sépare la paroi et je laisse le système évoluer. \rightarrow équilibre

S entropie du système global $S(2U, 2V) = 2S(U, V)$

$$2S(U, V) \geq (S_1 + S_2) \rightarrow S(U_1, V) + S(U_2, V)$$

VI - Changements d'état 2. Concavité de $S(U, V)$

$$u(S, V) \rightarrow du = T ds + p dV$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial u} \right|_V ?$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial S} \right|_V = T$$

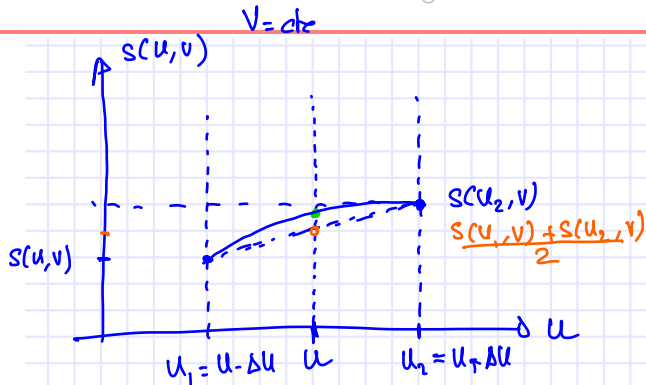
$$\hookrightarrow \frac{1}{\left. \frac{\partial S}{\partial u} \right|_V} = \left. \frac{\partial S}{\partial u} \right|_V = \frac{1}{T} > 0$$

$$\text{On suppose } u_1 = u - \Delta u$$

$$u_2 = u + \Delta u$$

$$\underline{S(U, V)} \geq \underline{\frac{S(u_1, V) + S(u_2, V)}{2}}$$

S fonction concave de u .



VI - Changements d'état 2. Concavité de $S(U,V)$

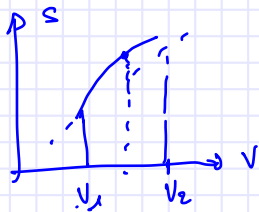
pour U : ete S fonction concave de V $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$

$$dU = TdS - pdV$$

$$TdS = dU + pdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0$$



V_1	V_2
$S(U, V_1)$	$S(U, V_2)$
U	U

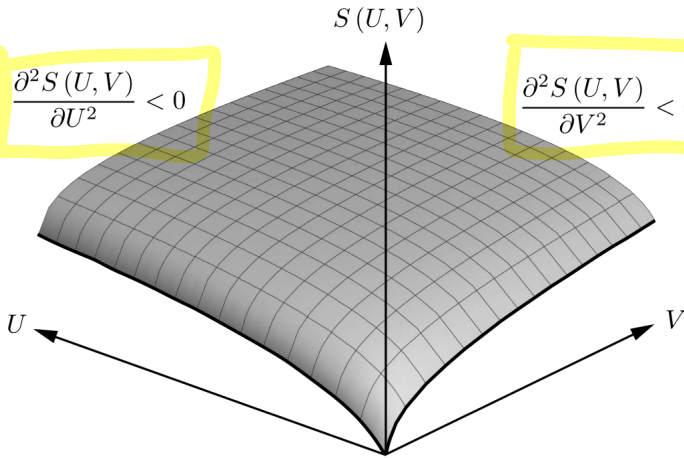
~ on a bien la paroi
 $S \nearrow$

VI - Changements d'état 2. Concavité de $S(U,V)$

$$\frac{\partial^2 S(U,V)}{\partial U^2} < 0$$

$$\frac{\partial^2 S(U,V)}{\partial V^2} < 0$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial u^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial u \partial v} \right)^2 \geq 0$$



4. Signes des capacités thermiques

Pour un système stable :

$$C_p \geq C_V \geq 0$$

$$\kappa_S \geq 0$$

$$\kappa_T = \kappa_S \frac{C_p}{C_V} \geq 0$$

$$\left. \begin{aligned} \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{taux de} \\ \text{compressibi-} \\ \text{lité} \end{array}$$

→ démontrer

Démonstration :

C_V : supposons un système tel que $C_V < 0$



T^{ext}

$$T^{ext} = T^{int} + \varepsilon^T$$

la chaleur va de l'ext
vers le système

$$\delta Q > 0$$

C_V négative $\Rightarrow dT < 0$
avec $\delta Q > 0$

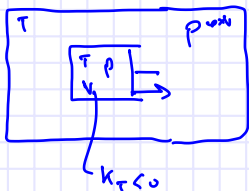
$$\Rightarrow C_V \geq 0$$

pareil à $P = cte \Rightarrow C_P \geq 0$

3° ligne $K_T = K_S \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow$ comme C_P et $C_V \geq 0$ K_T et K_S ont
la même signe

On s'intéresse à K_T

à $T = cte$ On ne connait pas de système dont $V \nearrow$ si $P \nearrow \Rightarrow K_T \geq 0$



$$p^{ext} = p + \varepsilon p \Rightarrow V \nearrow$$

$$\Rightarrow K_T \geq 0$$

$$\text{donc } K_S \geq 0$$

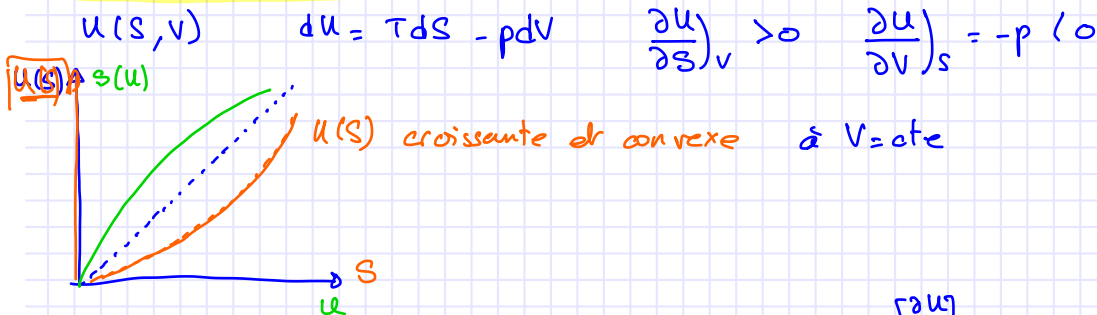
Relation de Mayer $C_p - C_v = TV \frac{\alpha_p^2}{K_T}$ (à vérifier)

$$T > 0 \quad V > 0 \quad \alpha_p^2 \geq 0 \quad \text{or } K_T \geq 0 \quad C_p - C_v \geq 0$$

$$C_p - C_v \geq 0 \quad C_p \geq 0 \quad C_v \geq 0 \quad K_T \geq 0 \quad K_S \geq 0$$

3. Convexité de $U(S,V)$

L'énergie interne est une fonction convexe de l'entropie et du volume



$u(V)$ à $S=cste$

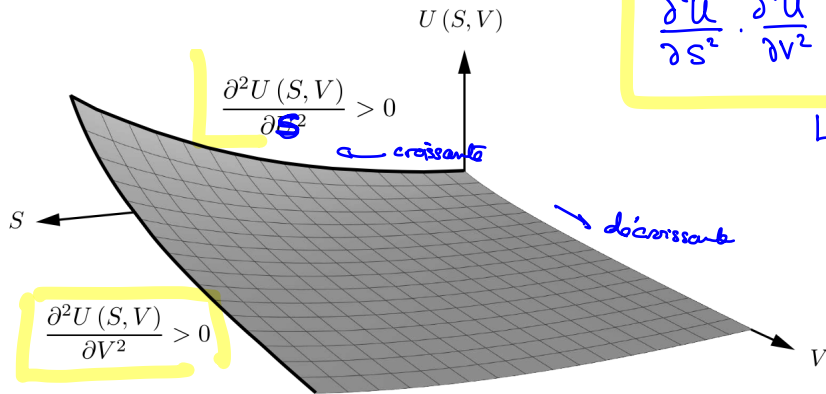
$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2}\right)_S > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_S \right] = \frac{\partial (-p)}{\partial V} \Big|_S$$

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2}\right)_S = \frac{1}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{1/V}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\kappa_S} = \frac{1}{V\kappa_S} > 0$$

Anseurndt Bechdt 2° édition on montre que $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0 \Rightarrow \kappa_S > 0$

3° édition GP \rightarrow démonstration

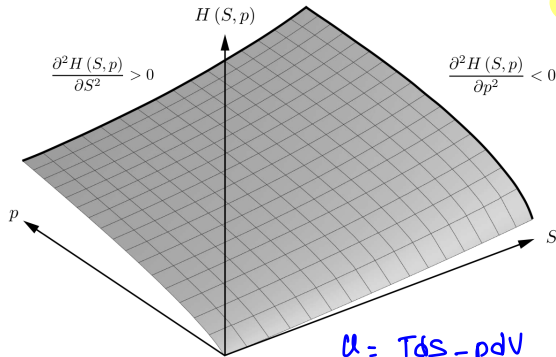


$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0$$

admis

5. Courbure des potentiels thermodynamiques

Les potentiels thermodynamiques U , F , H , G sont des fonctions convexes de leurs variables d'état extensives S et V et concaves de leurs variables intensives T et p .



$$U = TdS - pdV$$

$$H = TdS + Vdp$$

$$U(S, V) \quad \cup \quad \cup \quad V, U$$

$$H = U + pV \quad H(S, p)$$

$$H(S, p) \quad \cup \quad \cup \quad S, p$$

$$F(T, V) \quad \cap \quad \cap \quad T, V$$

$$G(T, p) \quad \cap \quad \cap \quad T, p$$

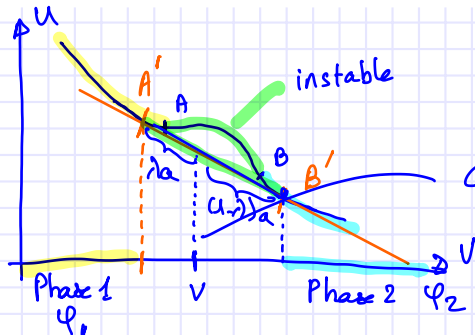
$$F = -SdT - pdV$$

exercice

6. Stabilité en termes de $U(S,V)$

$$U(V) \text{ à } S = \text{cte}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \text{ continue et négative}$$

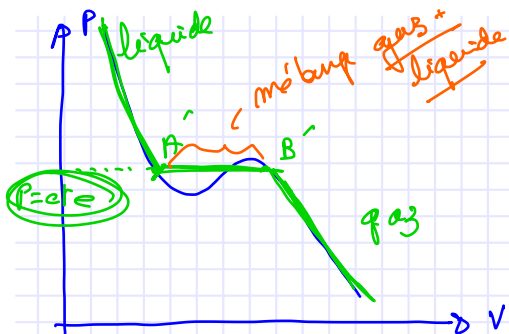


Coexistence de la phase 1 et la phase 2

$$A'B = a$$

Règle du levier λ de la phase 2
 $(1-\lambda) \quad \text{---} \quad 1$

7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction, règle de Maxwell

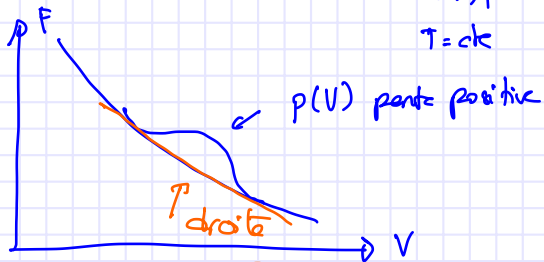


$T=cste$ gaz de VdV
 $(T, V) \rightarrow F(T, V)$

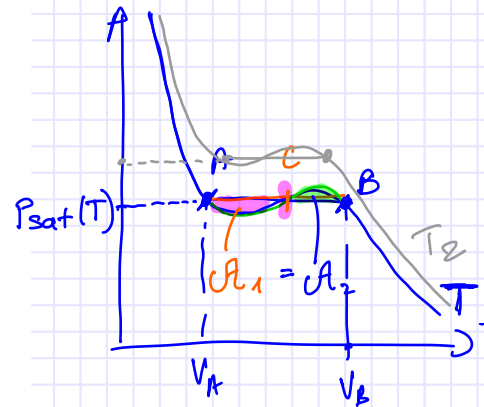
$$dF = -SdT - pdV$$

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

$$T=cste$$



$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = cste \Rightarrow P = cste$$



$$T = \text{cte} \quad dF = -pdV$$

$$\Delta F^{AB} = \int_A^B -pdV$$

ΔF^{AB} sur 2 chemins

$$\Delta F_{\text{chemin réel}}^{AB} = \Delta F_{\text{vdW}}^{AB}$$

