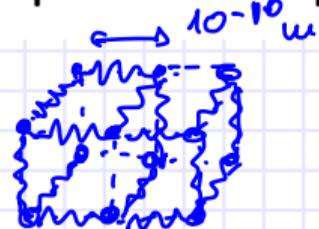


Capacité calorifique des solides



N_p atomes dans le solide

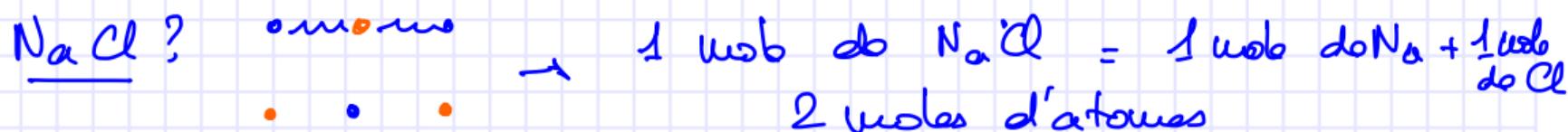
$\Rightarrow 3N_p$ translation.

$3N_p$ ressorts. $E_p \frac{1}{2} kx^2$

$f = 6N_p$

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

$$U = 3NRT \Rightarrow C_V = 3NR \quad | c_V = 3R$$



$$\hookrightarrow C_V^{\text{NaCl}} = 6R$$

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 !

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

$$\underline{\underline{c = 3R}}$$

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 N₂, O₂, Ar, CO₂, H₂O...

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

$$U = \sum_i U_i$$

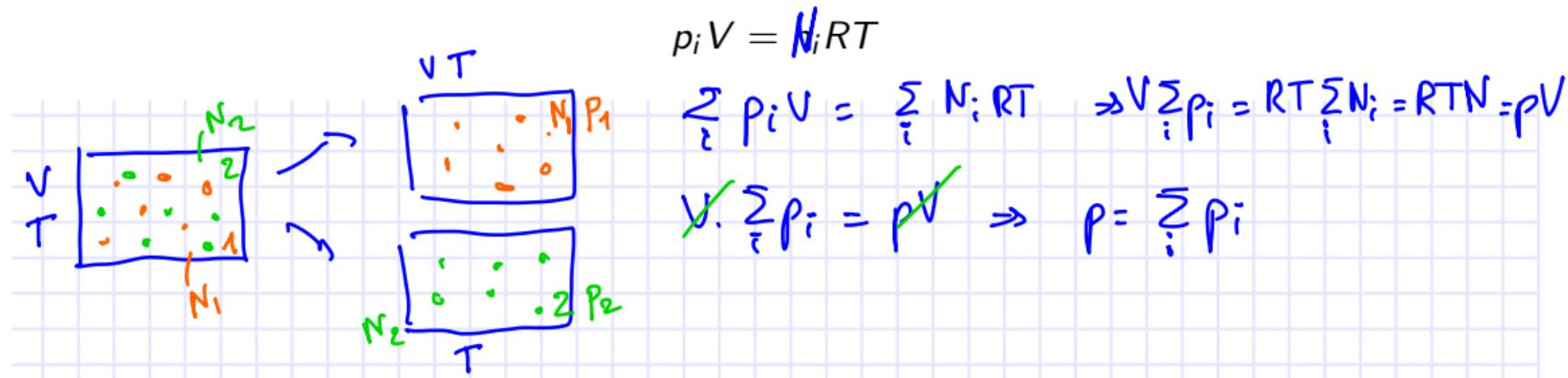
U_i : énergie intérieure de l'espèce i

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

$$pV = \underline{N}RT$$

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 5. Loi de Dalton

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



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

$$p = \sum_i p_i$$

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 5. Loi de Dalton

soit

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

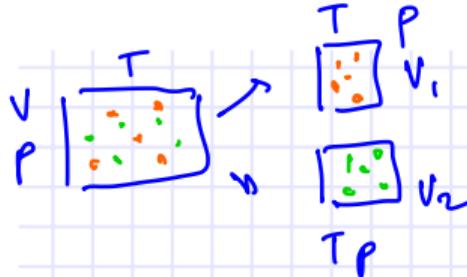
$$p_i V = x_i p V$$

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 .

$$pV_i = N_i RT$$



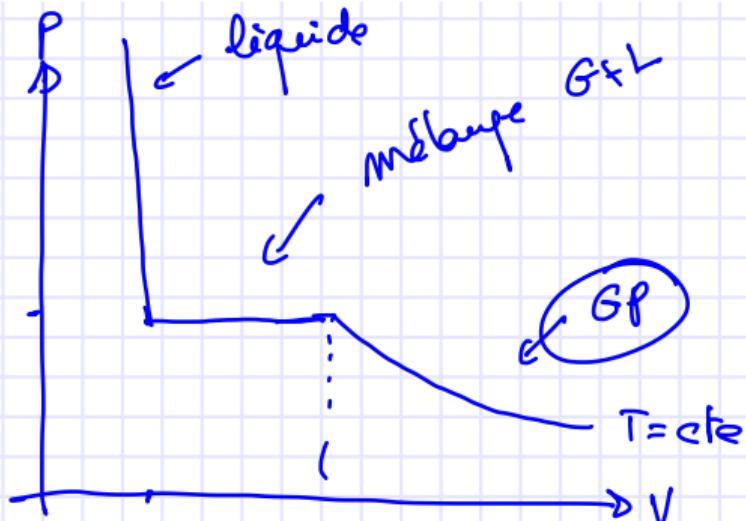
$$p \sum_i V_i = RT \sum_i N_i = NRT = pV$$

alors

$$\boxed{\sum_i V_i = V}$$

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

6. Au delà du gaz parfait : van der Waals



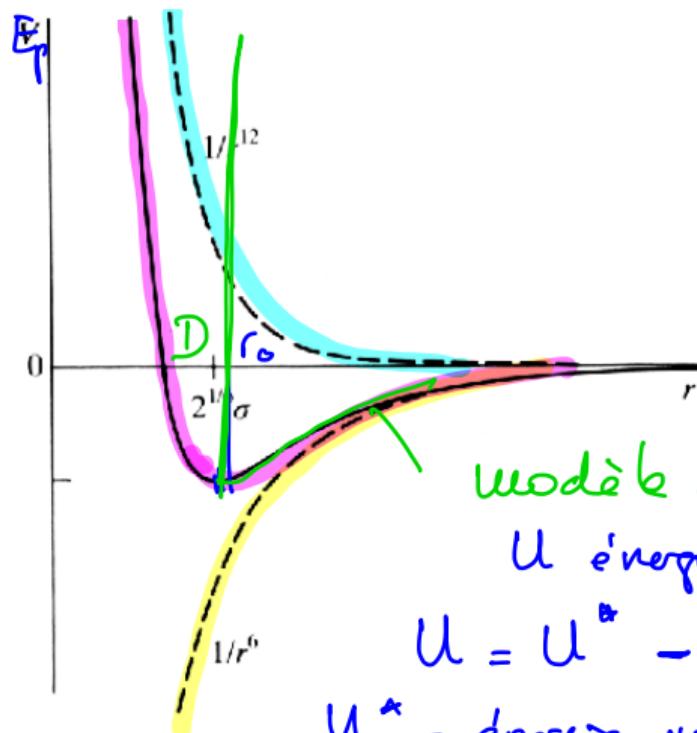
1. Une force attractive qui
↗ quand la distance entre
molécules ↗

2. force répulsive telle
que arrivé à une distance
 D les molécules ne se
rapprochent plus



V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 6. Au delà du gaz parfait : van der Waals

Potentiel de Lennard Jonnes



\rightarrow

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 -

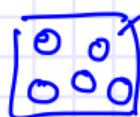
U énergie intérieure du fluide de VdW

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

U^* = énergie intérieure du GP

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 6. Au delà du gaz parfait : van der Waals

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



V : volume du récipient

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

$$V = V^* + bN$$

$$U = U^* - a \frac{N^2}{V} \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -P = \left. \frac{\partial U^*}{\partial V} \right|_S + \frac{aN^2}{V^2}; \quad \left. \frac{\partial U^*}{\partial V} \right|_S = -P^*$$

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

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

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

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.

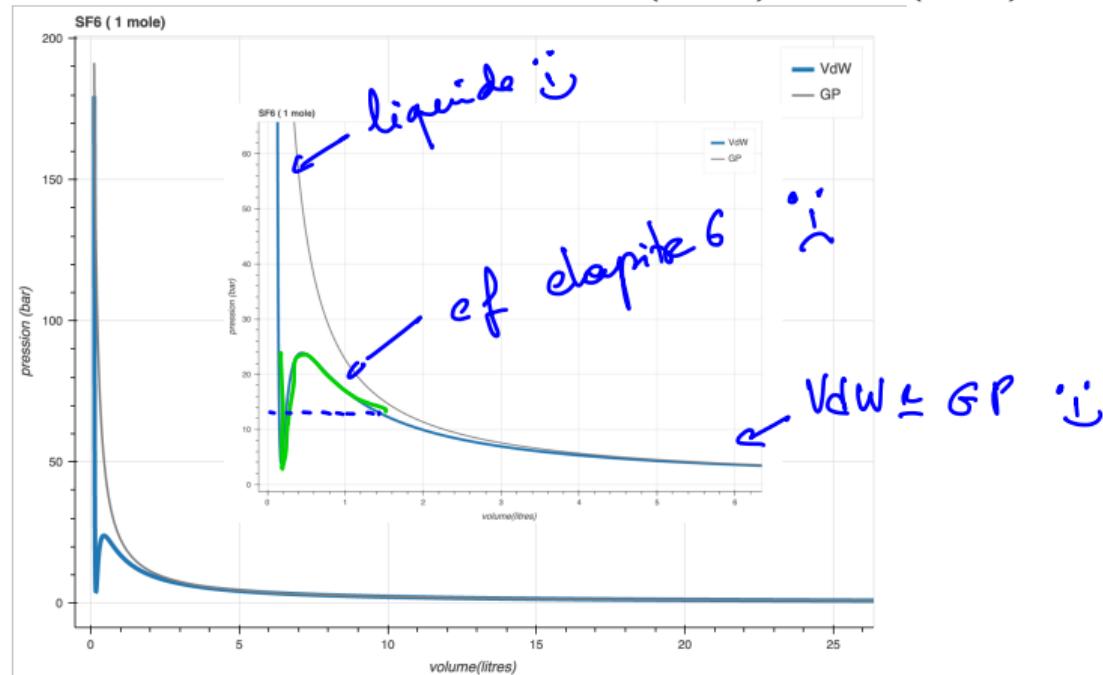
a en $\text{Pa m}^6 \text{ mol}^2$ b en $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$

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

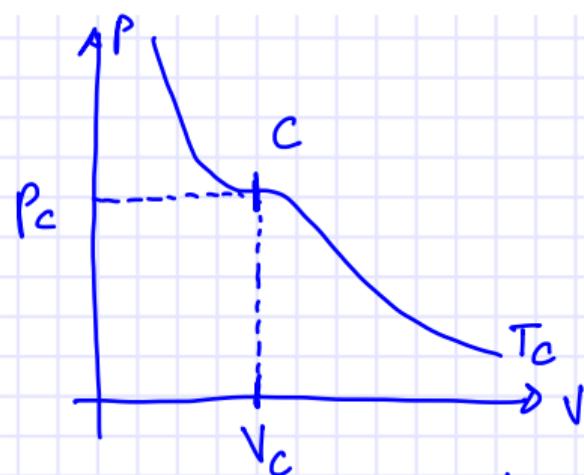
V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 6. Au delà du gaz parfait : van der Waals

Exemple : Gaz SF₆, $a = 0,786 \text{ m}^6 \text{ Pa/mol}^2$; $b = 8,786 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Comparaison des isothermes VdW (bleue) et GP (grise) à T=273K



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

lien des volumes V : volume moléculaire $\frac{V}{N}$

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

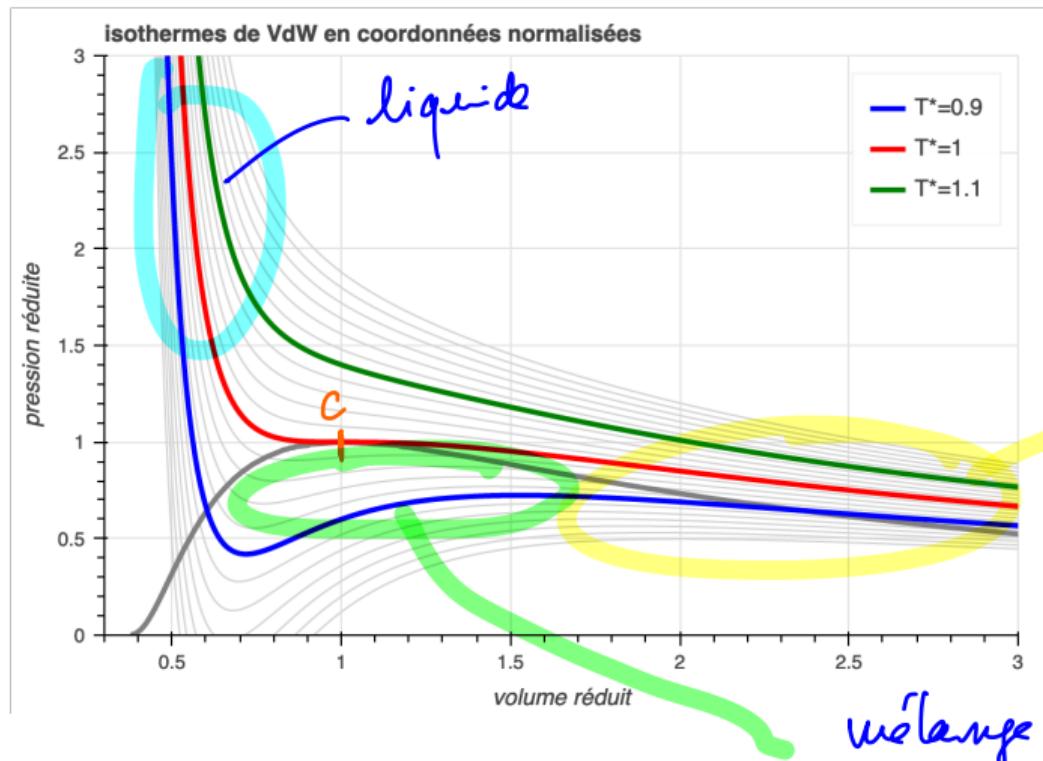
$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3b$$

\Rightarrow cf exercices

Coordonnées réduites

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

Coordonnées normalisées aux valeurs critiques



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

Corollaire (non démontré) quand $T \rightarrow 0$ $C_p = C_V \rightarrow 0$

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

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

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

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

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

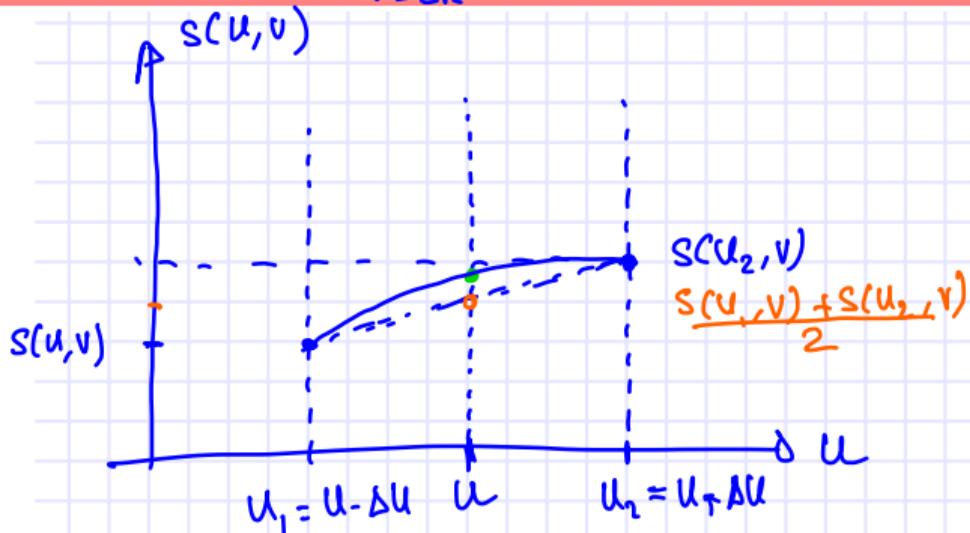
je active la paroi et je laisse le système d'évoluer. \rightarrow équilibre
 S entropie du système global $S(2U, 2V) = 2S(U, V)$

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

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

$$U(S, V) \rightarrow dU = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

$$V = \text{cte}$$



$$\left[\frac{\partial S}{\partial U} \right]_V ?$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$$

$$\hookrightarrow \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V} = \left[\frac{\partial S}{\partial U} \right]_V = \frac{1}{T} > 0$$

On suppose $U_1 = U - \Delta U$

$$U_2 = U + \Delta U$$

$$S(U, V) \geq \frac{S(U_1, V) + S(U_2, V)}{2}$$

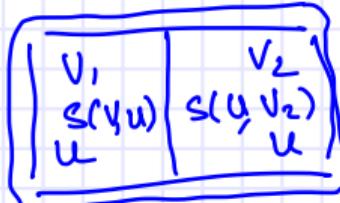
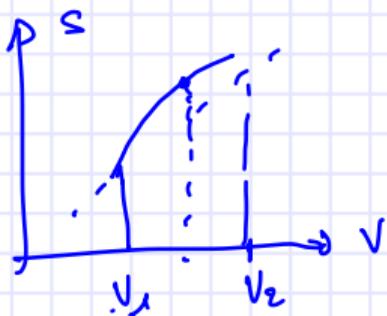
S fonction concave de V .

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

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

$$dU = TdS - pdV \quad TdS = dU + pdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

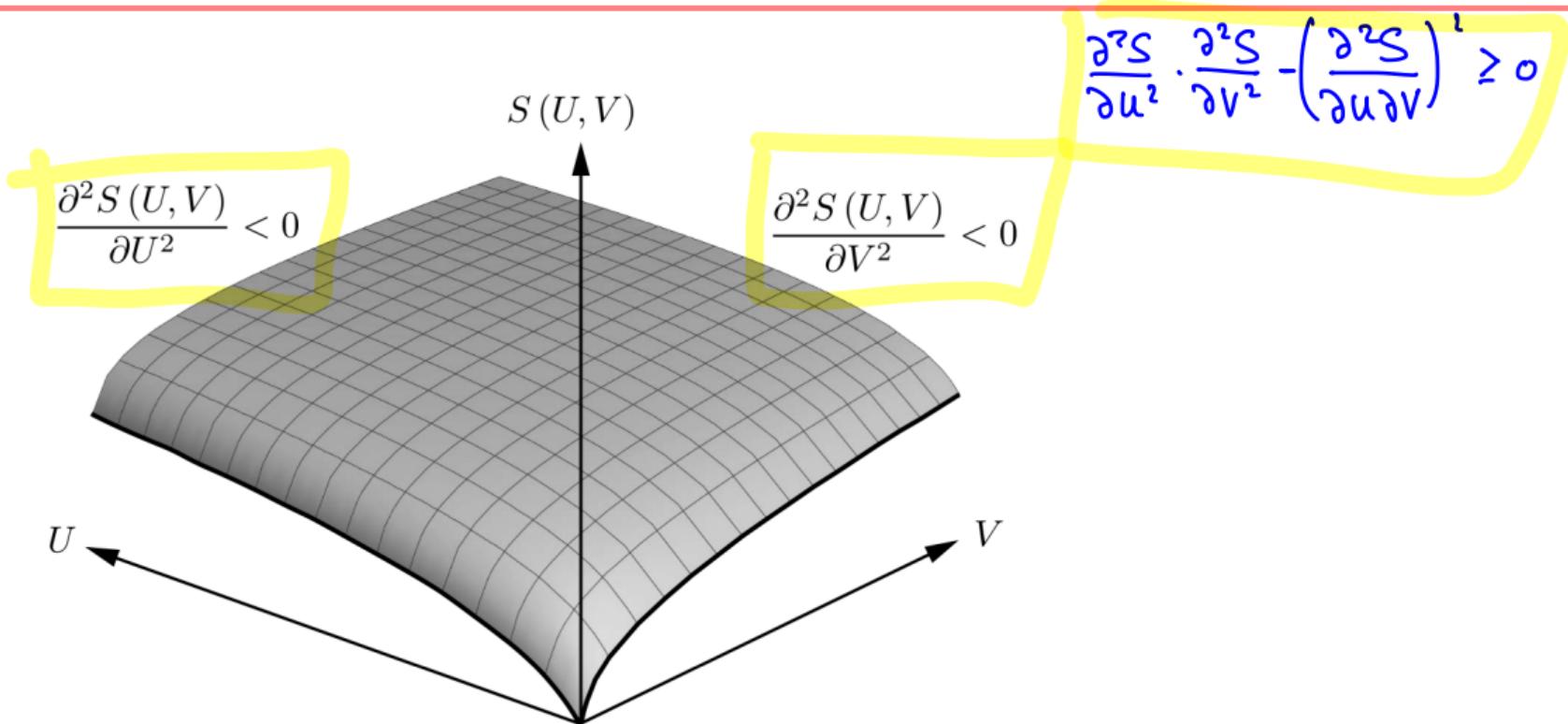
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$$



\sim

on enlève la partie
 $S > P$

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



4. Signes des capacités thermiques

Pour un système stable :

$$C_p \geq C_V \geq 0$$

$$\kappa_S \geq 0$$

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

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

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

→ démontrer

taux de
compréhension
litres

Démonstration :

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



T^{ext}

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

la chaleur va de l'ext vers le système

$$\delta Q > 0$$

C_V négative $\Rightarrow \delta T < 0$

avec $\delta Q > 0$

$$\Rightarrow C_V \geq 0$$

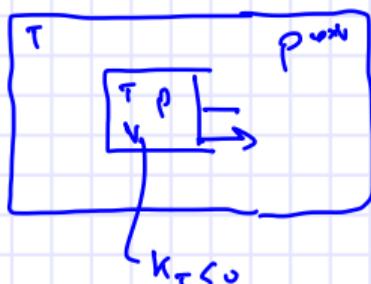
parce que $P = cV \Rightarrow C_p \geq 0$

3° ligne $K_T = K_S \frac{C_p}{C_V} \Rightarrow$ comme $C_p \geq C_V \geq 0$, $K_T = K_S$ ont le même signe

On s'interesse à K_T

à $T = \text{cte}$ On ne connaît pas de système dont $V \nabla T$ si $p \nabla \Rightarrow K_T \geq 0$

VI - Changements d'état 4. Signes des capacités thermiques



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

$$\Rightarrow K_T \geq 0$$

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

Relation de Mayo

$$C_p - C_v = TV \frac{\alpha_p^2}{K_T} \quad (\text{à vérifier})$$

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

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

3. Convexité de U(S,V)

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



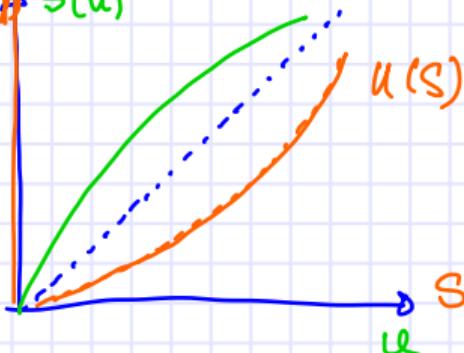
$$U(S, V)$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V > 0$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p < 0$$

$$\boxed{U(S)} \text{ et } S(U)$$



$U(S)$ croissante et convexe à $V = \text{cte}$

$$U(V) \text{ à } S = \text{cte}$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S > 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = \frac{\partial \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S}{\partial V} = \left. \frac{\partial (-p)}{\partial V} \right)_S$$

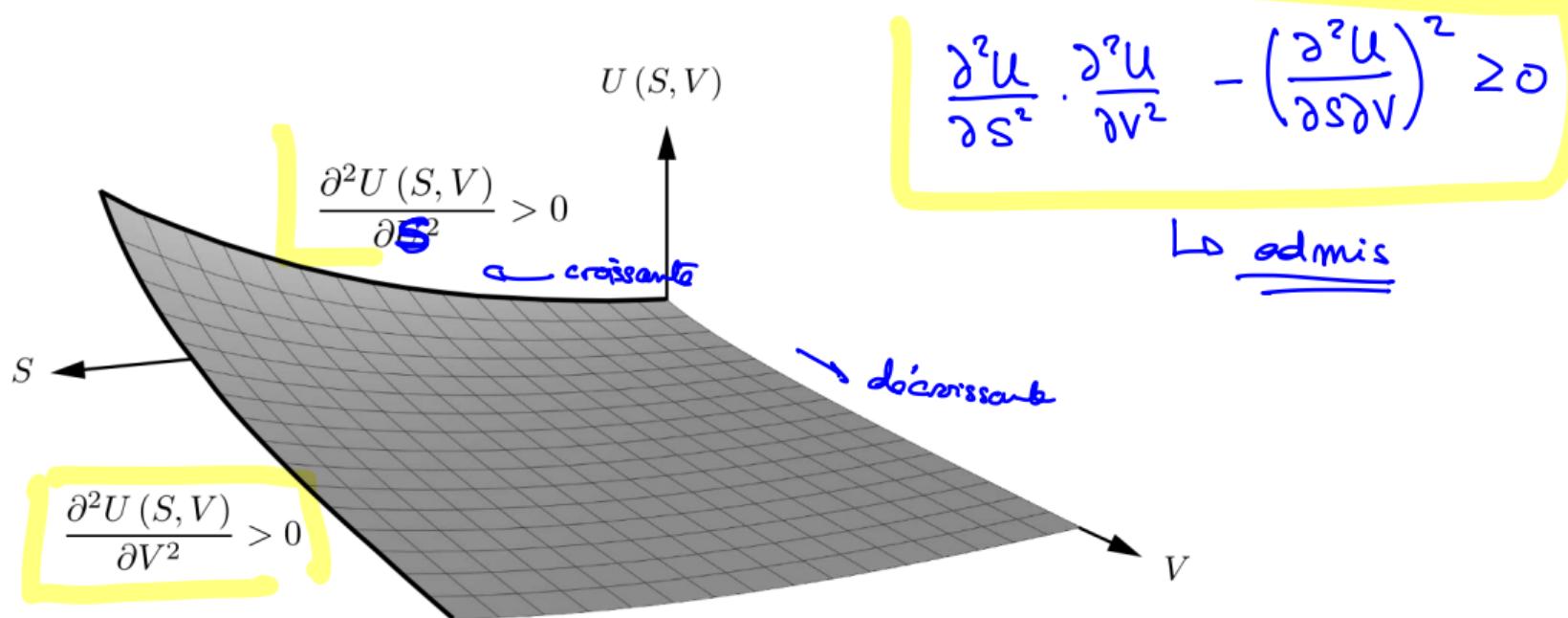
$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left. \frac{1}{\frac{\partial V}{\partial p}} \right)_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{K_S} = \frac{1}{VK_S} > 0$$

VI - Changements d'état 3. Convexité de U(S,V)

Anselm Boenckel 2^e édition on montre que $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0 \Rightarrow K_S > 0$

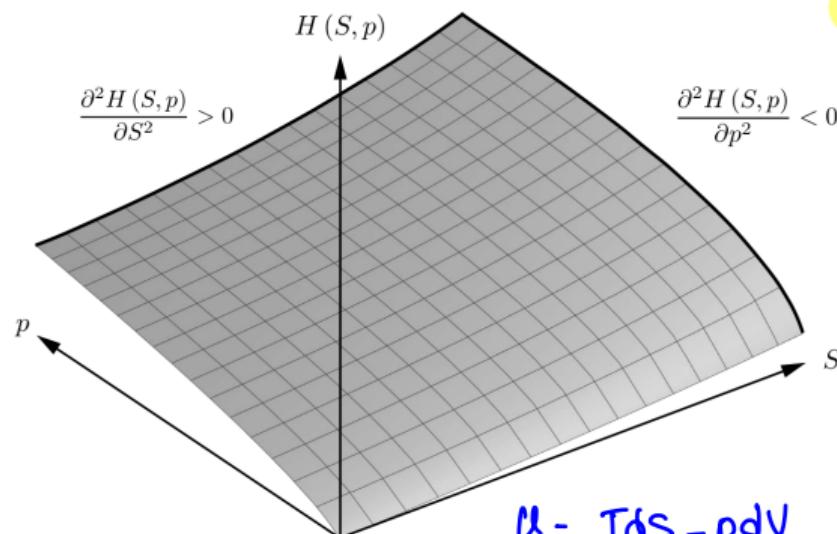
3^e édition GP \rightarrow dans la fraction

VI - Changements d'état 3. Convexité de $U(S,V)$



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 .



$$U = TdS - pdV$$

$$H = TdS + Vdp$$

$$F = -SdT - pdV$$

$$U(S, V)$$

$$H(S, P)$$

$$F(T, V)$$

$$G(T, P)$$

$$H(S, P)$$

$$F(T, V)$$

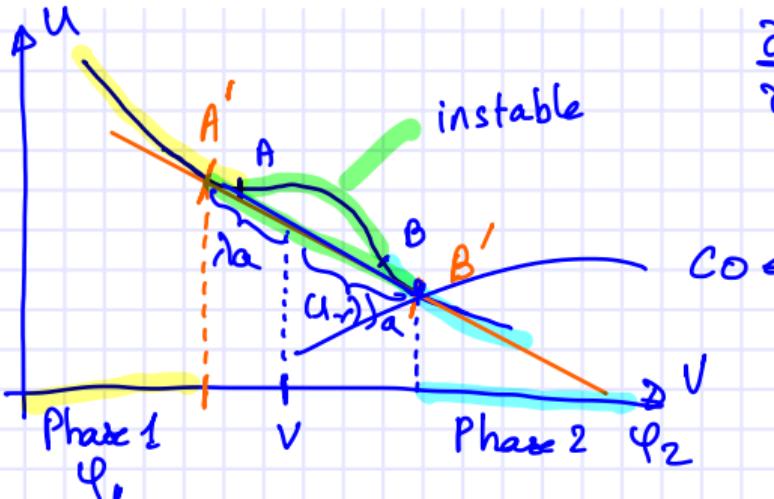
$$G(T, P)$$

$$T \quad P$$

exercice

6. Stabilité en termes de $U(S,V)$

$U(V)$ à $S = \text{cte}$



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

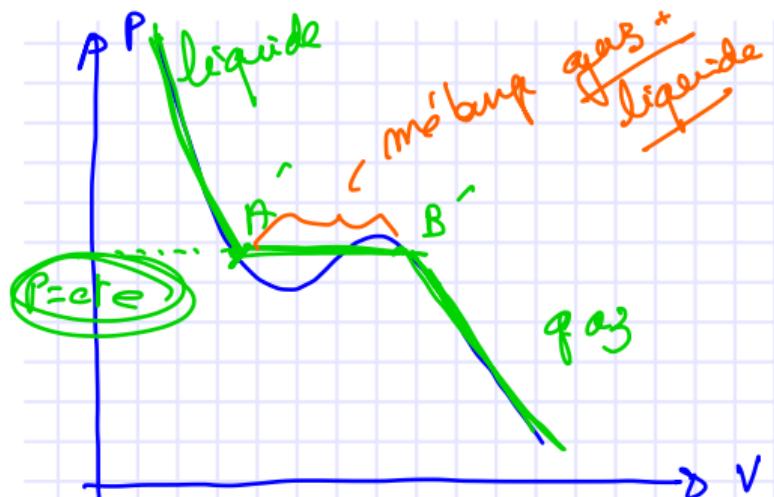
Coexistence de la phase 1 et la phase 2

$$A'B = \alpha$$

Règle du binaire λ de la phase 2

$$(1-\lambda) \xrightarrow{} 1$$

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

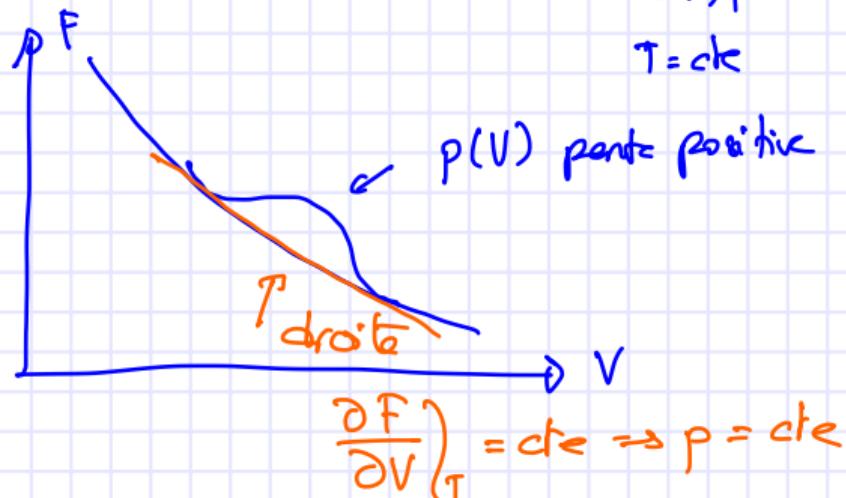


$$T = \text{cte} \quad \text{gaz de VdV}$$

$$(T, V) \rightarrow F(T, V)$$

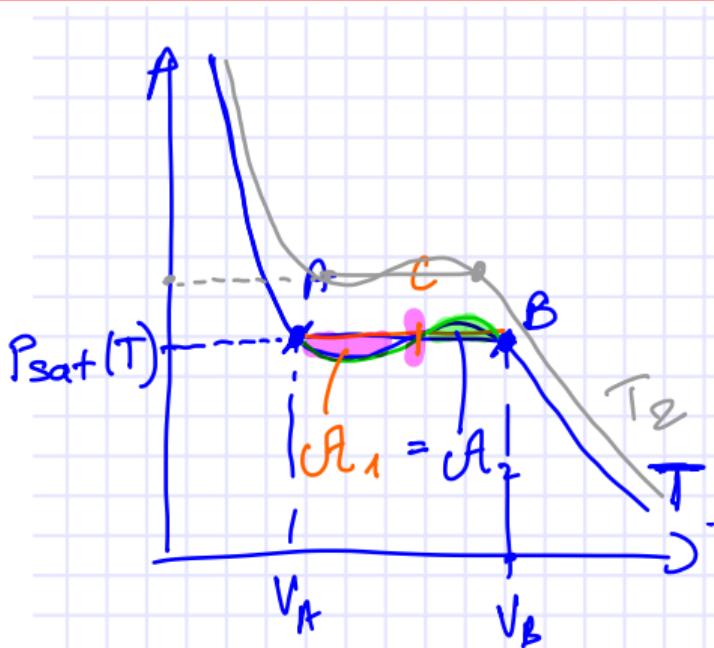
$$dF = -SdT - pdV \quad \frac{\partial F}{\partial V}_T = -p$$

$$T = \text{cte}$$



$$\frac{\partial F}{\partial V}_T = \text{cte} \Rightarrow p = \text{cte}$$

VI - Changements d'état 7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction



$$T = cte \quad dF = -pdV$$

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

ΔF^{AB} sur 2 chemins

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

VI - Changements d'état 7. Gaz de v.d.W., pallier de liquéfaction

