

Thermodynamique

sources

- Internet:
 - Cours:
<http://economie.u-bourgogne.fr/elearning/ressources-thermo.html>
 - Historique:
<http://perso.orange.fr/ours.courageux/entropie.htm>
- Ouvrages
 - H.B.Callen Thermodynamics, John Willey
 - M.W. Zemansky, R.H.Dittman, Heat and thermodynamics, McGraw Hill

Une rapide perspective historique

- Jusqu'au début du 19ème, Chaleur = élément ou matière
 - Grèce ancienne et Aristote: Chaleur~feu est un des éléments (eau, terre, feu, air) et est donc une sorte de matière
 - XVII: Développement de l'industrie et des machines à vapeur..
 - Par exemple, travaux de D.Papin (1647-1714) sur les premiers pistons à vapeur
 - Trouver les conditions optimales pour transformer la chaleur en travail: θερμη (chaleur) et δυναμιζ (force)
 - « tous les corps de la nature sont plongés dans le calorique, (...) ils en sont environnés, pénétrés de toutes part et il remplit tous les intervalles que laissent entre elles leurs molécules » A.L.de Lavoisier
 - Observations : dilatation des corps, chauffage des corps lors des frottements ou martelage par perte du calorique, etc...

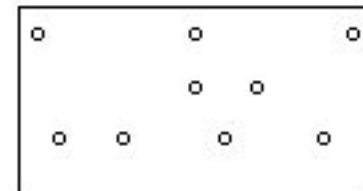
- Lord Rumford (1753-1814): Il est possible de récupérer une quantité de chaleur infinie de l'alésage des canons, tant que l'opération se prolonge
 - « la source de chaleur engendrée par le frottement dans ces expériences paraît inépuisable »
 - Si le calorique est un fluide, il devrait exister en quantité finie..
- Carnot (1798-1832).. Vers 1825...
 - « peut-on concevoir les phénomènes de la chaleur et de l'électricité comme dus à autre chose qu'à des mouvements quelconques de corps, et comme tels, ne doivent-ils pas être soumis aux lois générales de la mécanique »
- J.P.Joule (1818-1889)
 - L'énergie devient une grandeur importante
 - « l'énergie se conserve, c'est à dire que tout travail peut être intégralement transformé en chaleur »
- R.Clausius (1822-1888)
 - Il n'est pas possible de faire n'importe quoi, même si l'énergie se conserve
 - Définition de la température thermodynamique et de l'entropie

- L.Boltzmann (1844-1906)
 - Les atomes sont pris en compte et une approche différente (microscopique de la thermodynamique est proposée). Toutes les grandeurs thermodynamiques et les principales relations sont retrouvées

..... Quelques exemples

Approche microscopique des gaz

- Onde de pression dans un tube:
 - mouvement coordonné des atomes du gaz
 - Transfert entre une force (pression) et une vitesse
 - Que se passe-t-il si ce mouvement n'est pas ordonné..?
- Exemple: gaz dilué dans une boîte avec N particules
 - Hypothèse du gaz parfait:
 - masses ponctuelles,
 - pas d'interactions entre particules ou avec les parois
 - Chocs élastiques
 - forces mesurées pendant un temps grand devant la fréquence des chocs



Pression dans le gaz

- Choc élastique et pas d'interaction avec les parois

$$\frac{d\vec{p}_{\text{parois}}}{dt} = \vec{F}$$

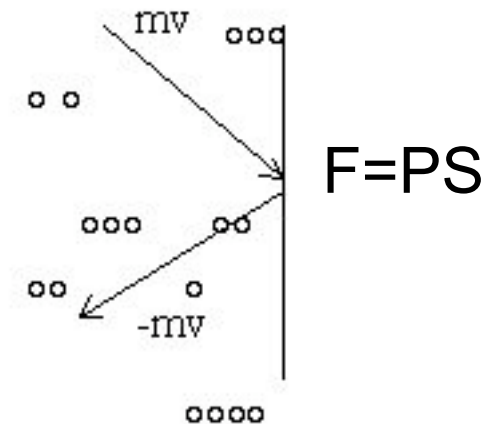
$$d\vec{p}_{\text{atomes}} = m\vec{v}_f - m\vec{v}_i = -2mv_x\vec{i}$$

d'où

$$F_x = \frac{\sum 2mv_x}{dt}$$

avec

$$d\vec{p}_{\text{parois}} = -d\vec{p}_{\text{atome}}$$



- Si toutes les particules ont la même vitesse

$$N = \frac{1}{2} S n v_x dt$$

$$\frac{F}{S} = \frac{N 2 m v_x}{S dt} = n m v_x^2 = n m \frac{v^2}{3}$$

Si isotropie

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$$

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$$

- Si les particules n'ont pas la même vitesse

$$dN = \frac{1}{2} S dn v_x dt$$

$$\frac{F}{S} = \frac{\int dN 2m v_x}{S dt} = \int \frac{dn}{dv} m \frac{v^2}{3} dv = \frac{m}{3} n_o \langle v^2 \rangle$$

avec

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{n_o} \int \frac{dn}{dv} v^2 dv$$

On trouve la même relation avec la vitesse quadratique moyenne des particules

Boltzman a montré que la vitesse quadratique moyenne était reliée à la température des particules

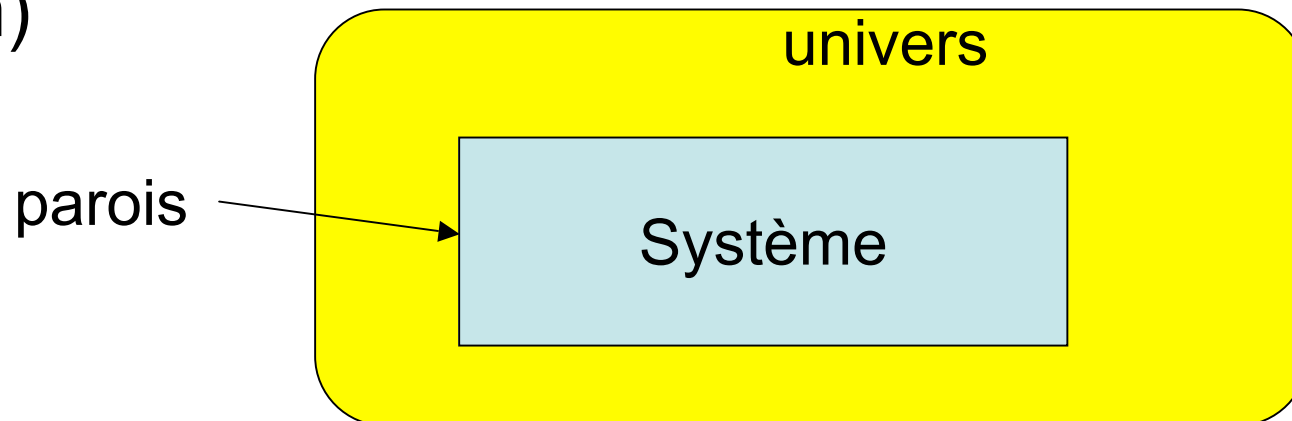
$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

d'où

$$p = n_o k_B T = \frac{N_{moles}}{V} N_{Avogadro} k_B T = \frac{N_{moles}}{V} RT$$

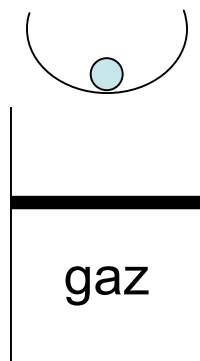
Bases de la thermodynamique

- Système thermodynamique
 - Transfert de travail, de chaleur, de matière
 - Parois adiabatiques: pas de transfert de chaleur
 - Parois diathermales: pas de transfert de matière mais transfert de chaleur
 - Parois semi-perméable: transfert d'un type de matière identifiée (exemple, quartz chaud pour hélium)

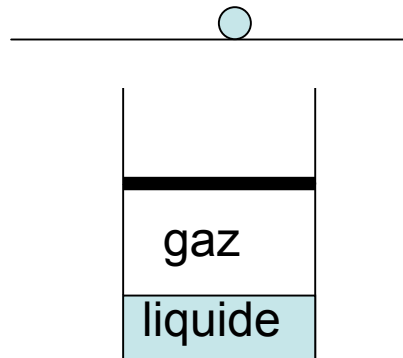


- Equilibres thermodynamiques

- Un système atteint son équilibre lorsque les grandeurs thermodynamiques le caractérisant ne changent plus
- À l'équilibre, il n'y a plus d'échange entre le système et le milieu extérieur
- Hors équilibre, les variables ne sont pas forcément les même partout dans le système (ondes, diffusion de la chaleur, convection)
- Il peut y avoir plusieurs types d'équilibre
- Thermodynamique classique: caractériser les états d'équilibre d'un système macroscopique



stable



neutre



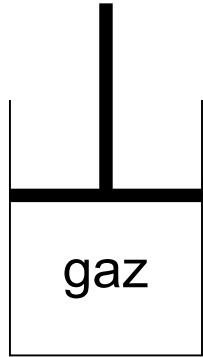
instable

- 3 types d'équilibres
 - Equilibre thermique... même température
 - Equilibre mécanique... même forces/pression
 - Equilibre osmotique... même pression partielle
- L'équilibre thermodynamique impose les trois équilibres
- Les variables extensives s'échangent hors équilibre, les variables intensives s'égalisent à l'équilibre...

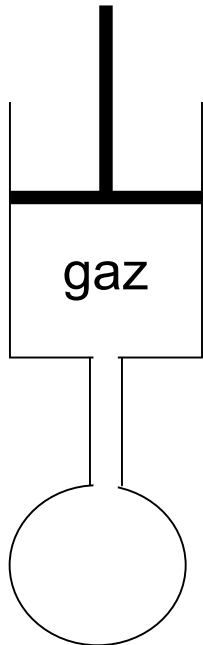
- Un système est défini par un certain nombre de variable:
 - Grandeurs d'état primitives (définie aussi hors équilibre)
 - Grandeurs d'état (définies uniquement à l'équilibre)
- Variables intensives et extensives
 - On prend un système que l'on divise en deux à l'équilibre l'un avec l'autre... les variables extensives sont divisées par deux, les variables intensives restent les même
 - A chaque couple de variable intensive/extensive est associé une façon de transférer du travail dans le système

Type de force	Intensive	Extensive
De volume	pression	volume
De surface	Tension de surface	surface
Linéaire	Tension	longueur
Electrostatique	Différence de potentiel	charge
Magnétostatique	Champ magnétique	Densité de moment
Diélectrique	Champ électrique	Densité de dipôles

Deux exemples de travail



- Pression/volume
 $dW = -pdV$



- Surface tension/superficielle
 $dW = -pdV_{\text{piston}} = pdV_{\text{sphere}}$
 $= p4\pi r^2 dr = \gamma dA$

- Les grandeurs ne sont pas toutes indépendantes
 - Une grandeur peut être exprimée en fonction des autres... C'est alors une fonction d'état exprimée avec des variables d'état
 - Le nombre de variables indépendantes nécessaires pour décrire un système est appelé nombre de degrés de liberté
 - Exemple: boîte avec un gaz, travail échangé par les forces de pression
 - Variables (5): P, V, T, M, ρ
 - Conditions (3):
 - $M = \text{cte}$ (définition des bords)
 - $\rho = M/V$
 - $P = P(V, T, M)$ équation d'état ou relation des gaz
- Nombre de degrés liberté
- $$N = \text{Nombre de variable} - \text{Nombre de condition} = 5 - 3 = 2$$
- En général, le nombre de degrés de liberté à masse constante
 - $N = 2 + \text{Nombre de façon de faire du travail} - \text{Nombre de contraintes (autre que la masse)}$



Rappels mathématiques

- Quelques propriétés des fonctions à plusieurs variables

x, y, z sont trois variables d'états d'un système à deux degrés de liberté

$x(y, z)$ est donc une fonction de 2 des variables comme $x(y, z)$

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

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

$\forall dx \ dy$



$$1 = \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y$$

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = - \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x$$

d'où

$$dx = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z dy + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y \left[\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x dy \right]$$

Principe zéro et température

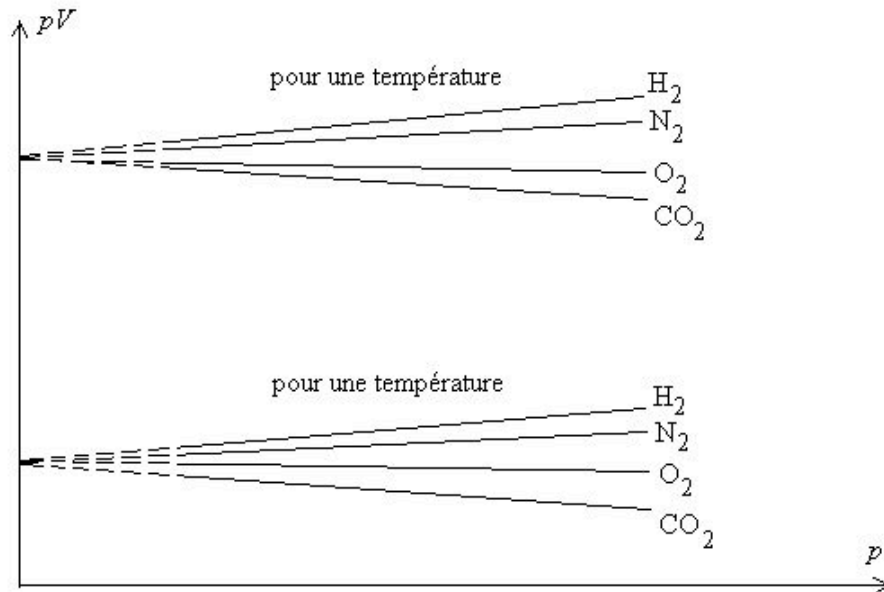
- Principe: si deux systèmes sont séparément en équilibre thermique avec un troisième, alors ils sont en équilibre thermique l'un avec l'autre
- Quel est ce troisième système?
 - Un thermomètre par exemple (thermomètre gaz parfait, thermocouples, radiomètres, etc)

Thermomètre à gaz parfait

- Définissons $\theta(P_s) = 273.16 \frac{P_s}{P_{tp}}$ où P_{tp} est la pression au point triple pour un volume donné
- Dans l'hypothèse des gaz parfait, c'est à dire pour des pressions de plus en plus faible, la limite obtenue est indépendante de la nature des gaz et est la même pour tous systèmes à l'équilibre thermique entre eux.
- La limite obtenue est appelée température des gaz parfaits

Gaz parfaits

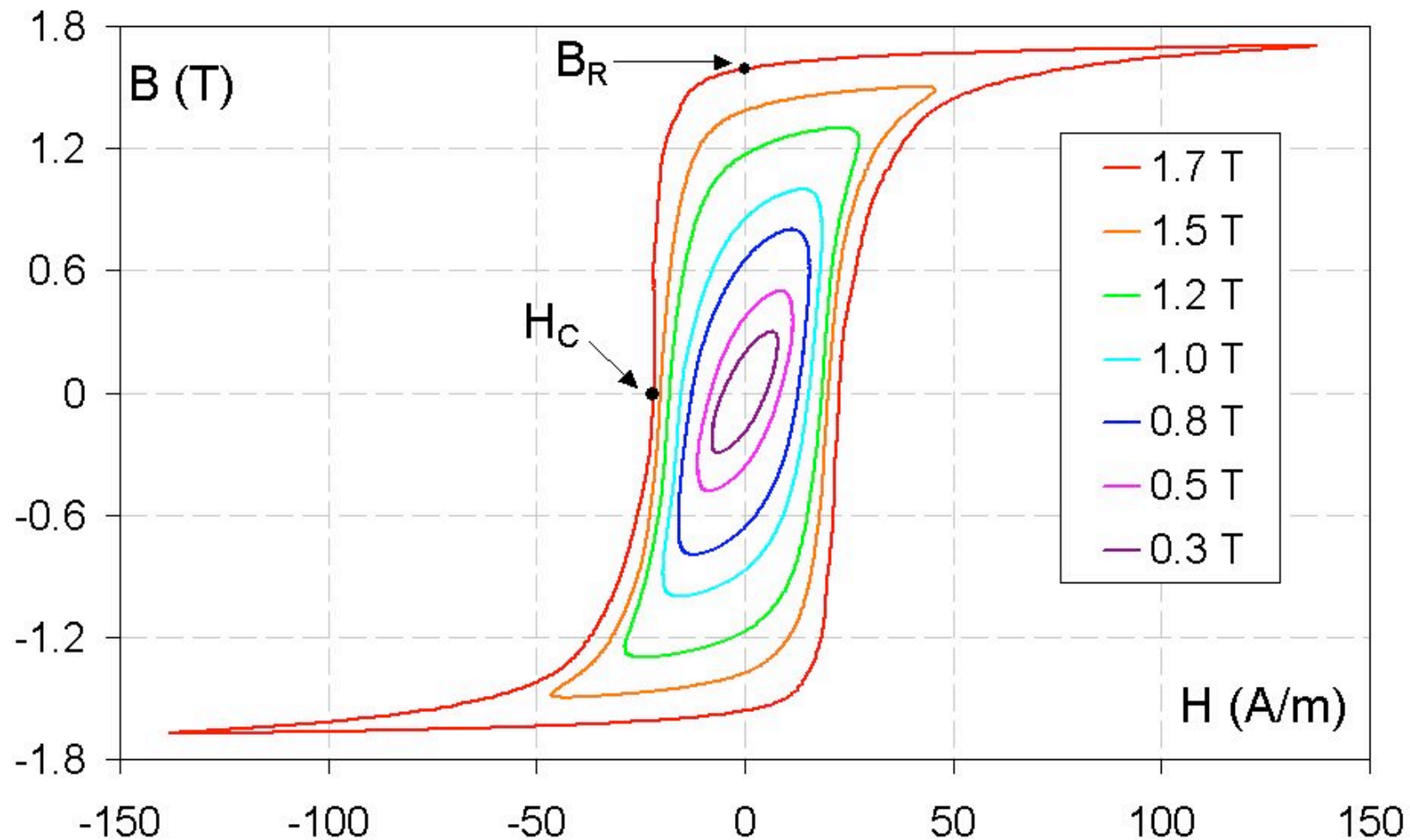
$$pV=nRT$$



- Un gaz qui aurait, quelle que soit la pression, le comportement de tout gaz à pression nulle est appelé **gaz parfait**. Les variables d'état pression p , volume V , température T et nombre de moles n sont liés par la relation d'état des gaz parfaits.
- T est la température absolue en Kelvin, et définie telle que la température du point triple de l'eau est de 273.16 K
- $R = 8.314 \text{ J/mole}$
- Historiquement cette relation est la loi de Boyle-Mariotte:
 - **Loi de Gay-Lussac** : à pression constante, le volume d'un gaz est proportionnel à la température
 - **Loi de Charles** : à volume constant, la pression d'un gaz est proportionnelle à la température

- Réversibilité

- Un processus est réversible lorsque l'on peut revenir à l'état initial en inversant les forces et échanges
- Si on fait une transformation très lente, le temps de mise à l'équilibre devient négligeable devant la durée de la transformation et on a une succession d'états d'équilibres=> processus quasi-statiques
- Exemple de processus non réversibles
 - Hystérésis et magnétisme
 - Frottement solide



Cycles d'hystérésis de magnétisation d'un matériau ferromagnétique (acier électrique standard à grain orienté). B_R est le champ rémanent (aimantation rémanente) et H_C est le champ coercitif (le champ nécessaire pour désaimanter)

Premier principe

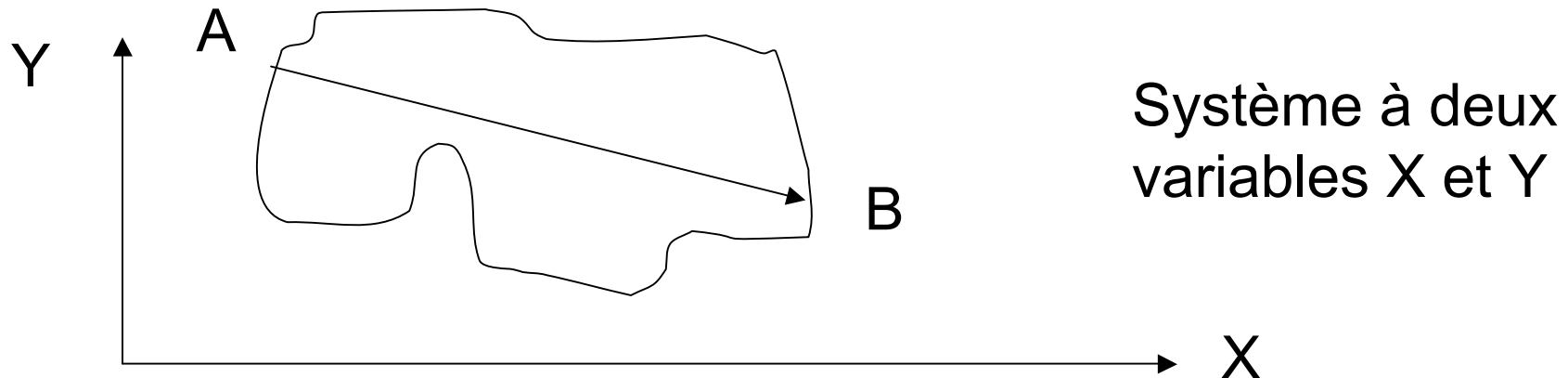
- Enoncé: si un système isolé voit son état d'équilibre changer, alors la quantité de travail dépend uniquement du changement d'état et non pas de la façon dont se travail s'effectue
 - Possibilité de faire le travail très lentement, en saccades ou très rapidement
 - Transformations différentes (réversibles, quasi-statiques, irréversibles)
 - On peut toujours définir une fonction U que l'on va appeler énergie interne telle que

- Pour un système isolé:

$$\Delta U = W$$

- Pour un système non isolé :

$$\Delta U = Q + W$$



Capacités calorifiques

- On considère un système à 2 n variables (n couples intensif/extensif) P, V
γ, A
B, m
- On a $dU = dQ - pdV + \gamma dA + Bdm$
- Pour une variable, la capacité calorifique pour la variable extensive (à V cte) est définie comme

$$C_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_{V,A,m} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,A,m}$$

- On peut en déduire la capacité calorifique pour la variable intensive associée

$$\begin{aligned} C_p &= \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_{P,A,m} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{P,A,m} + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,A,m} \\ &= \left. \frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right|_{P,A,m} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P,A,m} \end{aligned}$$

Enthalpie

- Définition d'une nouvelle fonction d'état

$$dH = dQ + Vdp$$

- exercice: relation entre capacités calorifiques

gaz rares:

$$PV = nRT \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$$

gaz réels ?