

# Thermodynamique - Court résumé

Gérard Pierre

BA 2 - Université libre de Bruxelles

15 janvier 2020

Premier principe de la thermodynamique :

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

Expression des termes intervenants :

$$\delta W = -PdV$$
$$\delta Q = C_V dT + l dV + \nu dN$$
$$= C_P dT + k dP + \omega dN$$
$$\delta C = \mu dN$$

Equation fondamentale de la dynamique :

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

Deuxième principe de la thermodynamique :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$
$$\delta Q = T dS \quad (\text{si transformation réversible})$$

Troisième principe de la thermodynamique :

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0$$

Définition de la température thermodynamique :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N}$$

Relation de Gibbs-Duhem :

$$N d\mu = -S dT + V dP \quad (\text{relation de Gibbs-Duhem})$$

Ont été défini différents potentiels :

$$F = U - TS = -PV + \mu N \quad (\text{énergie libre de Helmholtz})$$

$$H = U + PV = TS + \mu N \quad (\text{enthalpie})$$

$$G = U - TS + PV = \mu N \quad (\text{énergie libre de Gibbs})$$

Quelques coefficients :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N} = \left. \frac{\partial \ln(V)}{\partial T} \right|_{P,N} \quad (\text{coef. de dilatation thermique isobare})$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial \ln(P)}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (\text{coef. de variation de pression isochores})$$

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial \ln(V)}{\partial P} \right|_{T,N} \quad (\text{coef. de compressibilité isotherme})$$

$$\kappa_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{S,N} = - \left. \frac{\partial \ln(V)}{\partial P} \right|_{S,N} \quad (\text{coef. de compressibilité adiabatique})$$

Deux relations intéressantes :

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V} \quad (\text{relation de Reech})$$

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \quad (\text{relation de Mayer})$$

Cas du gaz parfait

$$PV = Nk_B T \quad (\text{loi des gaz parfaits})$$

$$dU = C_V dT \quad (\text{loi de Joule - Gay-Lussac})$$

$$dH = C_P dT \quad (\text{loi de Joule - Thomson})$$

$$C_P = C_V + Nk_B \quad PV = \frac{2}{3} U \quad U = C_V T$$

Cas du gaz réel de Van der Waals :

$$P \rightarrow P + a \frac{N^2}{V^2} \quad V \rightarrow V - bN$$

$$P = \frac{Nk_B T}{V - bN} - a \frac{N^2}{V^2}$$

Cas d'une transformation adiabatique :

$$PV^\gamma = cst \quad (\text{loi de Laplace})$$

Distribution des vitesses :

$$f(v) = N \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( \frac{-mv^2}{2k_B T} \right)$$

Notons que :

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v) d^3v$$

Le nombre de variables intensives nécessaires pour caractériser un système composé de  $N_s$  espèces chimiques pouvant se trouver dans  $N_\phi$  phases différentes et participant à  $N_c$  réaction chimiques indépendantes est donné par

$$N_s - N_\phi - N_c + 2 \quad (\text{règle des phases de Gibbs})$$

Chaleur latente :

$$\mathcal{L}^{\alpha \rightarrow \beta} \stackrel{\text{def}}{=} T(s_\beta - s_\alpha)$$

Thermodynamique des phases :

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\mu_\alpha = \mu_\beta} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta} = \frac{\mathcal{L}^{\beta \rightarrow \alpha}}{T(v_\alpha - v_\beta)} \quad (\text{éq. de Clausius - Clapeyron})$$

Théorie de Landau :

$$G(T, v)|_{\mu_{iq} = \mu_{gaz}} = G_0(T) + G_2(T)\delta v^2 + G_4(T)\delta v^4 + \dots$$

$$G_2 \geq 0 \longrightarrow 1 \text{ seul minima et } T \geq T_c$$

$$G_2 < 0 \longrightarrow 2 \text{ minima et } T < T_c$$

- Ordre de transition :
- 1<sup>er</sup> ordre si discontinuité en une dérivée première d'un potentiel thermodynamique et existence d'une chaleur latente.
  - 2<sup>ème</sup> ordre si discontinuité en une dérivée seconde d'un potentiel thermodynamique et inexistence d'une chaleur latente.

Définitions et relations électromagnétiques :

Définitions :

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{H}} &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{m} & \vec{\mathcal{D}} &\stackrel{\text{def}}{=} \epsilon_0 \vec{E} + \vec{p} \\ \vec{m} &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \vec{r} \wedge \vec{j}(\vec{r}) & \vec{p} &\stackrel{\text{def}}{=} \vec{r} \rho(\vec{r}) \\ \vec{\mathcal{M}} &\stackrel{\text{def}}{=} \int_V \vec{m} dV & \vec{\mathcal{P}} &\stackrel{\text{def}}{=} \int_V \vec{p} dV \\ \mu &\stackrel{\text{def}}{=} \mu_0(1 + \chi_m) & \epsilon &\stackrel{\text{def}}{=} \epsilon_0(1 + \chi_e) \end{aligned}$$

Pour certains matériaux :

$$\begin{aligned} \vec{m} &= \chi_m \vec{\mathcal{H}} & \vec{p} &= \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu \vec{\mathcal{H}} & \vec{E} &= \frac{1}{\epsilon} \vec{\mathcal{D}} \end{aligned}$$

Relations de travail toujours valable :

$$\begin{aligned} \delta W &= \vec{B} \cdot d\vec{\mathcal{M}} & \delta W &= \vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{D}} \\ \delta W_{e/m} &= \int_V (\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{B} + \vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{D}}) dV \end{aligned}$$

Cas du corps noir :

$$\begin{aligned} \gamma_a + \gamma_t + \gamma_r &= 1 & (\text{loi de Kirchhoff}) \\ \lambda_{max} &= \frac{2,9 \times 10^{-3}}{T} & (\text{loi de Wien}) \\ U &= sT^4 V & (\text{loi de Stefan}) \\ E_\gamma &= h\nu & (\text{loi de Planck - Einstein}) \end{aligned}$$

$$PV = \frac{1}{3}U$$

$$P = \frac{1}{3}sVT^4$$

$$S = \frac{4}{3}sVT^3$$

Thermodynamique hors équilibre :

$$\vec{J} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (\text{loi de Fourier})$$

$$\partial_t T + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \kappa \nabla^2 T + \sigma_v \quad (\text{éq. de la chaleur})$$

Transport convectif :  $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$       Transport diffusif :  $\kappa \nabla^2 T$       Source de chaleur :  $\sigma_v$

$$\frac{\delta Q}{dt} = \int_S \vec{J} \cdot d\vec{S}$$

$$Pe = \frac{vL}{\kappa} \quad (\text{nombre de Péclet})$$

Si  $Pe$  est petit la chaleur se diffuse principalement par diffusion

Si  $Pe$  est grand la chaleur est transportée principalement par convection