

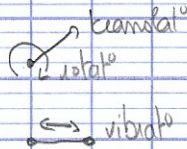
Thème

Cours

Chapitre 0 : Elements de calorimétrie

Not° de Temperature

T° = mesure globale de l'agitat° moléculaire



Toutes les molécules sont en movt

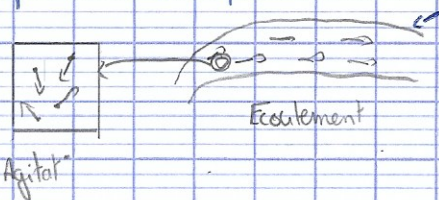


T = mesure de l'agitat° moyenne et globale du système

À l'équilibre cette T° est la m° en tt pts



Confus° à ne pas faire



Vitesse macroscopique de l'écoulement
= transport de matière

T° mesurée en K (kelvin) ou en Celsius

$$0\text{K} = -273,16^{\circ}\text{C}$$

$$0^{\circ}\text{C} = +273,16\text{K}$$

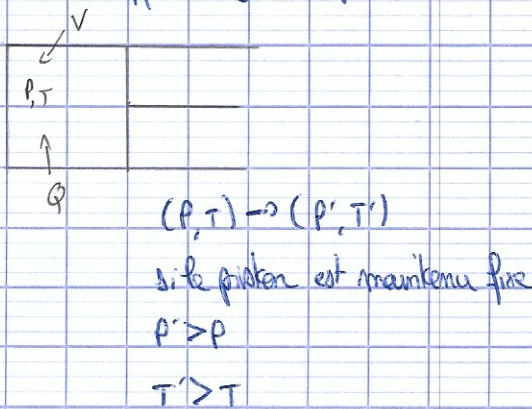
Not° de chaleur

En chauffant un corps sa $T^{\circ} \nearrow$

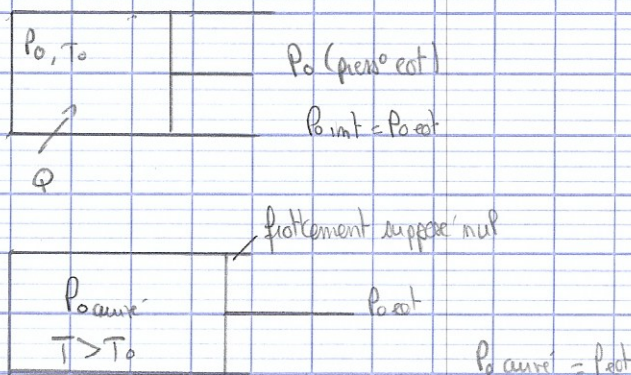
On note Q la chaleur apportée.

Cette chaleur passe fies d'un corps chaud vers un corps froid, jamais l'inverse. (1^{me} loi de la Therm)

Si on chauffe un gaz, sa press^o \rightarrow ainsi que sa T°



Si le piston n'est pas fixe



Piston déplacé

$$\Delta W = \text{travail échange}$$
$$= -P_0 \Delta V = -P_0 (V - V_0)$$

\swarrow \nearrow \swarrow \nearrow
 P_{ext} V_{final} V_{init}

$$\Delta W = Q \text{ (qte de chaleur apportée)}$$

Capacité calorifique

↙ augmentat° en T° d'une substance pour un m^{ême} apport de chaleur Q et pour une m^{ême} masse de matière, varie d'une substance à l'autre

$$Q \sim m \Delta T$$

$$Q = m C \Delta T$$

↗ capacité calorifique

$C =$ capacité calorifique ($J/kg \cdot K$)

	C	J/(kg·K)
	Al	902
	Cu	384
(mercure)	Hg	138
	Ag	238
(eau)	H ₂ O _l	4180
	Fe	443
(or)	Au	129
	Sn	231
⇒ gaz noble (T < 30K)	He	13125
	He	5183

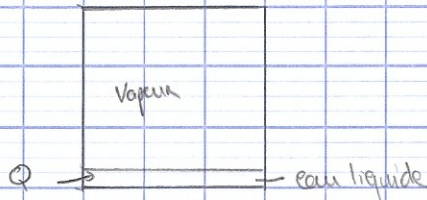
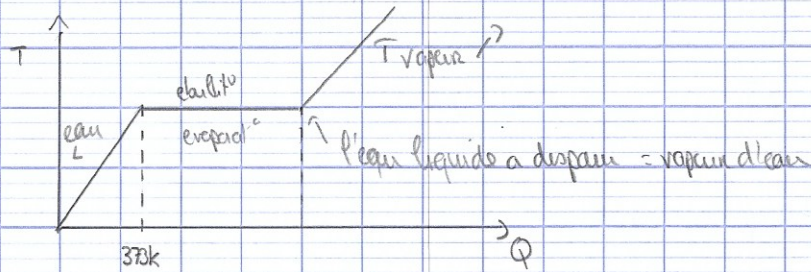
En général les liquides ont une capacité calorifique $>$ à celle des solides

La capacité calorifique d'un corps varie en fon^{ction} de la T° , mais cela peut être considéré comme une cste dans un domaine de T° à préciser

Not° de changement de phase

$Q \rightarrow \Delta T$

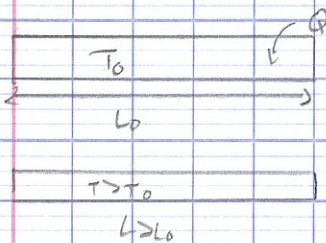
À partir d'une T° critique (si pression est. impure), on continue d'apporter de la chaleur mais T reste cste



- 1) La T° de l'eau liquide \uparrow (373K)
- 2) De la vapeur apparaît et sa masse \uparrow tant que Q est maintenu
- 3) La T° de la vapeur \uparrow si Q est maintenue

Pour évaporer 1kg d'eau il faut fournir L_v , chaleur latente de vaporisation $L_{v_{eau}} = 2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}$ (considérable)

Dilatation linéaire des solides



$$\frac{\Delta L}{L_0} \sim \Delta T$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T$$

\uparrow
dilatabilité

coeff de dilatation ($1/K$)

α	$\alpha (10^6 \text{ K}^{-1})$	
Al	24	
Cu	14	
Vene	40,9	$\alpha_{\text{app}} = 24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Quartz	0,4	
Acier	12	

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T$$

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T$$

$$L - L_0 = \alpha L_0 \Delta T$$

$$L = L_0 + \alpha L_0 \Delta T$$

$$L = L_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$$S = b_1 b_2 = L_0 \cdot L_0 (1 + \alpha \Delta T)^2$$

$$= L_0 \cdot L_0 (1 + 2\alpha \Delta T + \alpha^2 \Delta T^2)$$

$$V = L_0 L_0 L_0 (1 + 3\alpha \Delta T)$$

$$= V_0 (1 + 3\alpha \Delta T)$$

Thème

Cours

Chapitre 1: Not° de base en thermo.

Not° de fluide

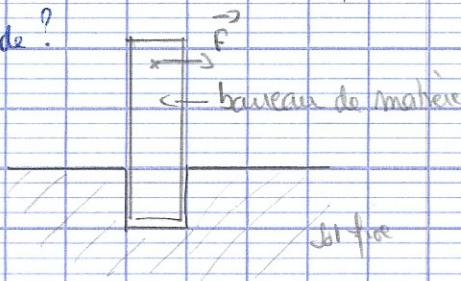
Liquide ou gaz

Naive? Pate? Terre? Ketchup? Bitume?

fluide ci-dessus = s'écoulent au delà d'une certaine cote

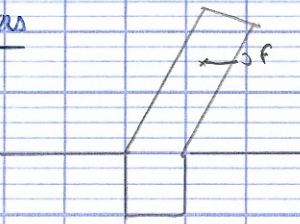
↳ fluide a membrane

fluide ?



2 cas

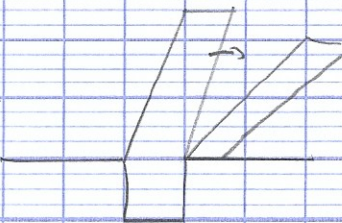
1)



deformat° est finie

↳ solide

2)



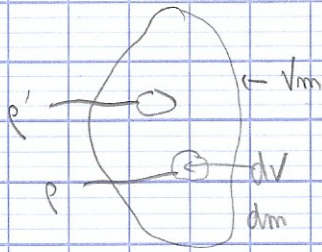
la deformat° ne cesse de s'amplifier

→ le bureau est mis en mvmt

fluide

Un fluide est un milieu qui se déforme continuellement lorsqu'il est soumis à une force de cisaillement.

Densité et compressibilité



$$\rho = \text{densité} = \text{masse volumique} = \frac{dm}{dV}$$

Si ρ varie d'un pt à l'autre, alors le milieu est compressible
 $m = \int_V \rho dV$

Milieu compressible = milieu dont on peut changer la densité (on peut le comprimer)

Milieu incompressible = approximat^o mathématique.

$$c = \left. \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \right|_s$$

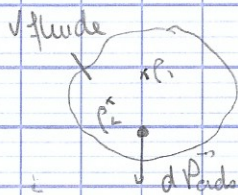
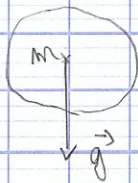
$$c_{\text{eau}} = 1500 \text{ m.s}^{-1}$$

$$c_{\text{air}} \approx 340 \text{ m.s}^{-1}$$

Notion de force de volume

$$F_v = P_{\text{oids}}$$

$$\vec{P}_{\text{oids}} = m\vec{g}$$



$$d\vec{P}_{\text{oids}} = \vec{g} dm$$

$$\rho = \frac{dm}{dV}$$

$$dm = \rho dV$$

$$d\vec{F}_{ads} = \rho \vec{g} dV$$

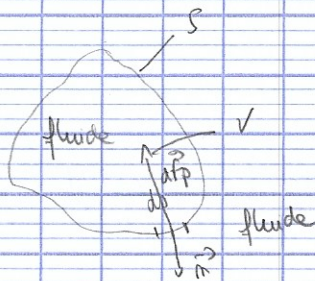
$$\int_V d\vec{F}_{ads} = \int_V \rho \vec{g} dV$$

$$\vec{F}_{ads} = \int_V \rho \vec{g} dV$$

Autre champs : \vec{E} (elect)
 \vec{B} (magné...)

$$\vec{F}_{volume} = \int_V \rho \text{ Champ } dV$$

Nbr de face de pression



normale sortante au volume de contrôle

$$d\vec{F}_p = -P \vec{n} dS \quad \text{force exercée par le fluide extérieur}$$

↳ car opposé à \vec{n}

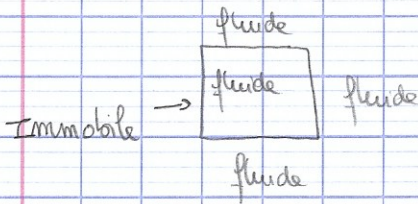
$$\vec{F}_p = - \int_S P \vec{n} dS \quad S \text{ surface qui délimite le volume de contrôle } V$$

Unité : $d\vec{F}_p = -P \vec{n} dS$

$$P = \frac{(d\vec{F}_p) \cdot \vec{n}}{dS} \approx \frac{N}{m^2} = Pa$$

(dS) ← m²

Equilibre statique d'un fluide



Volume d'eau de la mer ou volume d'air dans l'atmosphère



$\sum \vec{F} = 0$ car immobile (équilibre)

$$\vec{F}_{\text{volume}} + \vec{F}_{\text{press}} = 0$$

$$\int_V \rho \vec{g} dV - \int_S P \vec{n} dS = 0$$

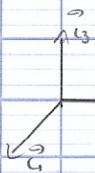
On cherche à transformer cette relat° en une seule intégrale de volume :

$$\int_S P \vec{n} dS = \int_V \vec{\nabla} P dV$$

↳ Gauss

$$\int_V [\rho \vec{g} - \vec{\nabla} P] dV = \vec{0} \quad \text{cette doit être vraie pour } \forall V$$

$$\Rightarrow \boxed{\rho \vec{g} - \vec{\nabla} P = 0} \quad \text{équation de la statique des fluides}$$



$$\vec{\nabla} P = \frac{\partial P}{\partial x} \vec{e}_1 + \frac{\partial P}{\partial y} \vec{e}_2 + \frac{\partial P}{\partial z} \vec{e}_3$$

$$\vec{g} = -g \vec{e}_3$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad \text{sur } \vec{e}_1$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad \text{sur } \vec{e}_2$$

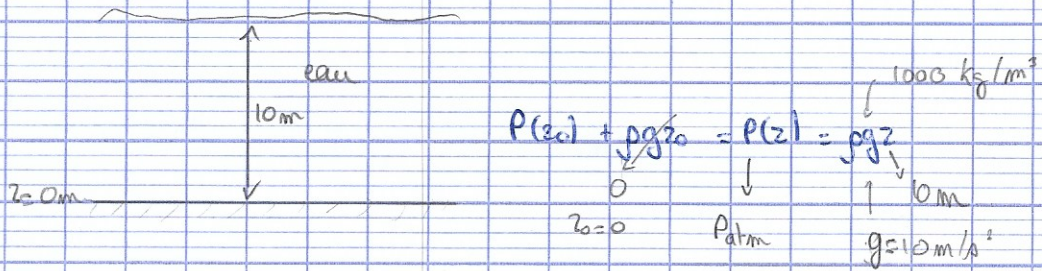
$$-\rho g - \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad \text{sur } \vec{e}_3$$

↳ $\frac{\partial P}{\partial z} = -\rho g$

$$p(z) - p(z_0) = -\rho g(z - z_0) = -\rho g z + \rho g z_0$$

$$\hookrightarrow \boxed{p(z) - \rho g z = p(z_0) + \rho g z_0} \quad \text{equat}^{\text{e}} \text{ de la statique des fluides}$$

G

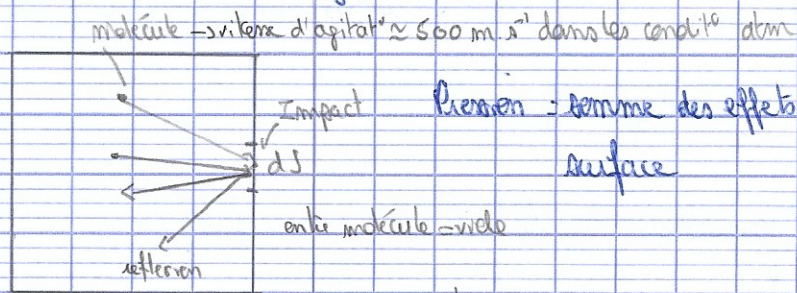


$$P(z=0) = 10^5 + \underbrace{10 \times 1000 \times 10}_{10^5} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

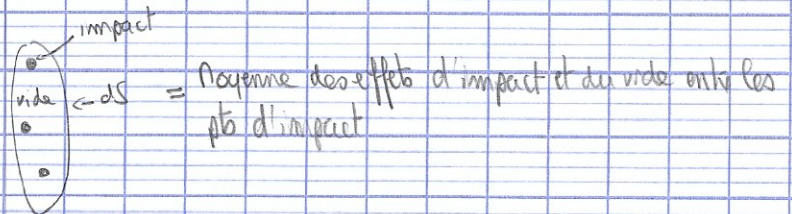
Tous les mètres pour l'eau la press^o croît d'1/10 d'atm

Origine moléculaire de la pression

T = température = mesure de l'agitat^o moléculaire

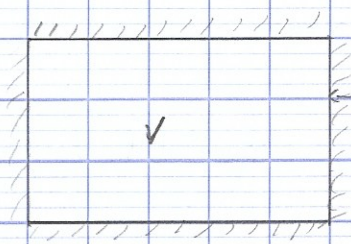


Pression = somme des effets d'impact sur une surface



Notion de système thermodynamique

a) Système isolé (c'est le plus idéal)



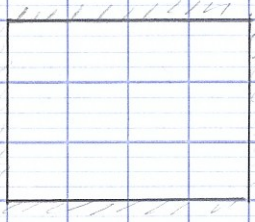
} parois {

 adiabatique → pas d'échange de chaleur

 imperméable → pas de masse échangée

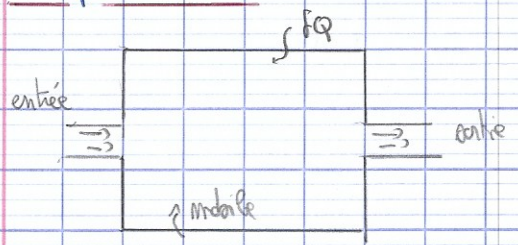
 immobile → pas de travail échangé

b) Système fermé



← parois adiabatique et imperméables mais éventuellement mobiles (lancé!)

c) Système ouvert



Mécanique des fluides

Etat thermodynamique

Les variables suffisent à caractériser un état:

- P
- V
- T

Nombre ou nombre de moles = quantité de matière

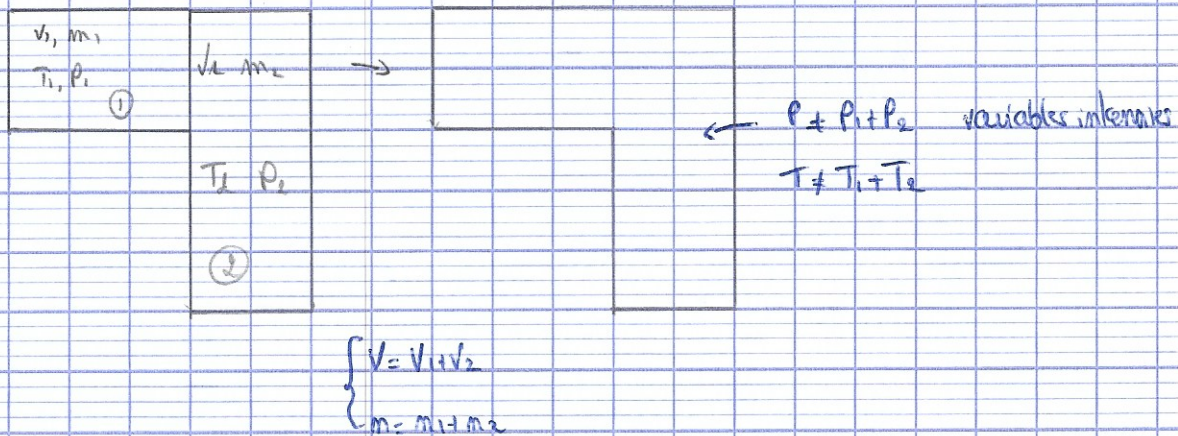
Certaines variables dépendent de la taille du système = volume (V)

↓
variables extensives

masse (m)

mb de mole (n)

0 autres variables ne dépendent pas de la taille du système = P, T



Equation d'état

Pas évident - 100 ans de recherche

1. Boyle et Mariotte établissent qu'à T° cste $PV = cste$
2. Avogadro établit que des volumes égaux à \hat{m} P et T contiennent le \hat{m} nombre de molécule
3. Gay-Lussac détermine qu'à pression cste le volume occupé par une qité de gaz est \propto à T

Ces 3 constat expérimentaux permettent d'assurer que la variable m, V, P et T sont liés $\rightarrow f(V, m, P, T) = 0$
 $\hat{=}$ équation d'état

Equation d'état provient $\left\{ \begin{array}{l} \text{soit d'expérience} \\ \text{soit d'une théorie (Mécanique statistique)} \end{array} \right.$

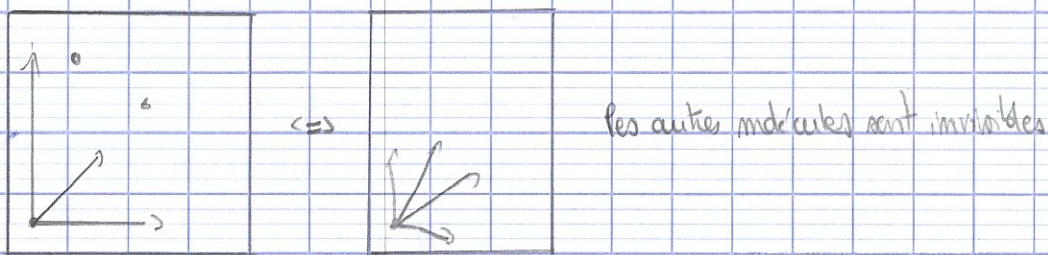
Ne provient pas de la thermodynamique

L'équation d'état est une relation caractéristique de la matière

- gaz, mélange de gaz / gaz réel
- liquides
- solides - polymère

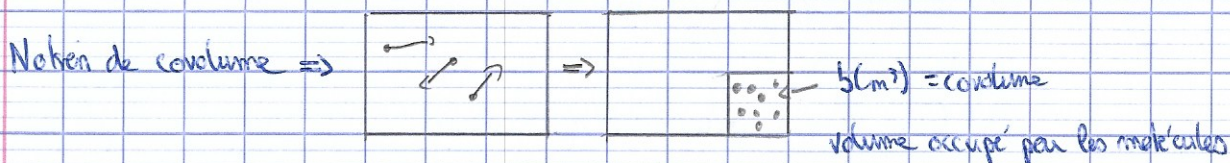
$$PV = n\hat{R}T \quad \hat{R} \text{ cste des gaz parfaits} = 8,314 \text{ J/mol/K}$$

Hypothèse fondamentale \rightarrow chaque molécule évolue librement sans voir les autres



Valable si la densité du gaz est faible ($\rho < 30 \text{ kg/m}^3$)
(distance inter moléculaire est faible)

Paire atmosphérique $\approx 1 \text{ kg/m}^3$
gaz plus denses = Nitrate d'azote (fusées) $\rho_{\text{gaz}} < 100 \text{ kg/m}^3$
canons



$$P(V-b) = n\hat{R}T$$

$$P = \frac{n\hat{R}T}{V-b} \quad \text{à comparer à } P = \frac{n\hat{R}T}{V}$$

$$\text{si } V \rightarrow 0, P \rightarrow +\infty$$

Il n'y a pas de volume limite

$$V > b$$

$$V \rightarrow b, P \rightarrow +\infty$$

On ne peut pas réduire le volume en dessous du volume occupé par les molécules

$$V-b = \text{polynôme d'ordre } 1$$

$$V^2 + aV + b = \text{ " " } 2$$

$$V^3 + aV^2 + bV + c = \text{ " " } 3$$

→ Développement de Viriel

Plus le gaz est dense, plus il est nécessaire de pousser ce développement

l'eq d'état:

$$P \cdot V = n \hat{R} T \quad \text{eq d'état calorique}$$

$$P(V-b) = n \hat{R} T$$

Ne suffit pas à déterminer toutes les variables d'un état thermo (E, H, S)

$$dE = m \hat{C}_v dT \quad \text{equat° d'état thermique}$$

↳ propriété caractéristique de la matière

Valable en GP et Eq à condition cette

Exprimer dans le système SI (mètre, kelvin, seconde)

$$P \cdot V = n \hat{R} T$$

$P = \frac{\frac{m}{V} \cdot \frac{R}{\hat{n}}}{1} T$

$\frac{m}{V} \rightarrow \text{kg m}^{-3}$

\hat{n} = masse molaire des molécules

$$\hookrightarrow \hat{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$P = p R T$$

↳ coef du gaz qui nous intéresse

$$\text{Air } \hat{n}_{\text{air}} \approx 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{com} = 79\% \text{ N}_2 + 21\% \text{ O}_2)$$

$$\begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow \\ 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} & 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

$$R_{\text{air}} \approx 300 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$dE = m \hat{C}_v dT$$

$$dE = \frac{m \hat{n}}{m} \frac{\hat{C}_v}{\hat{n}} dT \quad e_v = \frac{\hat{C}_v}{\hat{n}} \quad \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$dE = m e_v dT$$

$$e = \text{énergie par unité de masse} \quad e = \frac{E}{m} \Rightarrow de = C_v dT$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P = p R T \\ de = C_v dT \end{array} \right.$$

si C_v est supposé être (dans une gamme de T° réduite)

$$e - e_0 = C_v (T - T_0)$$

$e = \rho v T$ en omettant les cotés

$$\rho v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} \text{ coeff. polytropique}$$

$$\Rightarrow p e = \rho v T = \frac{R}{\gamma - 1} \rho T$$

$$\frac{p}{\rho} = \frac{R T}{\gamma - 1} = (\gamma - 1) R$$

$p = (\gamma - 1) \rho e \leftarrow p(n, t)$ si on s'intéresse pas à la distribution du champ des T on utilisera $p = (\gamma - 1) \rho e$

$$p = p(\rho, e)$$

En meca des fluides

→ masse → $\rho(n, t)$

→ moment → $\rho \vec{u}(n, t)$

→ energie → Energie totale → energie interne $e(n, t)$

Equat° d'état de liquide

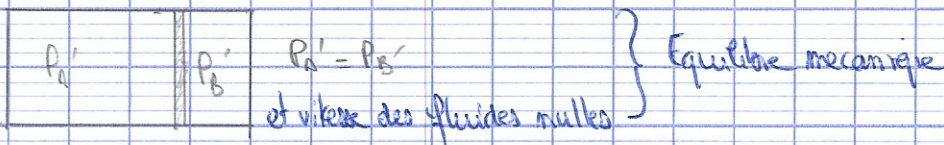
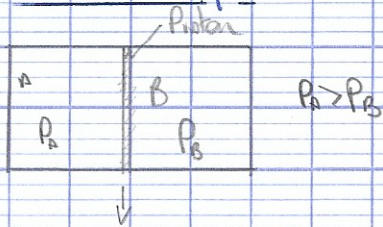
"gas solide" ou "Stiffened gas"

$$p = (\gamma - 1) \rho e - (\gamma P_{\infty}) \text{ effet attractif}$$

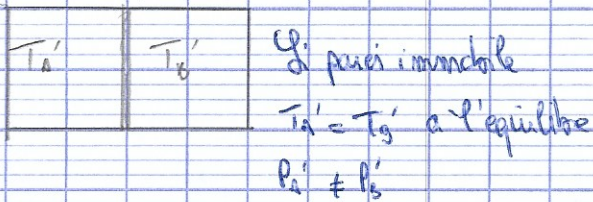
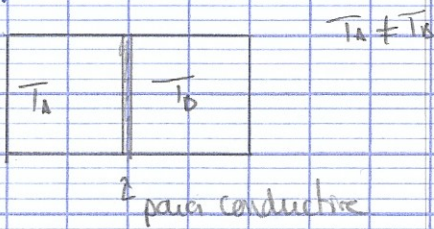
$\gamma_{\text{eau}} = 4,4$
 $P_{\infty} = 6 \cdot 10^6 \text{ Pa}$
 effet répulsif des gaz \Leftrightarrow agitat° moléculaire face électromagnétique de cohés°

Notion d'équilibre

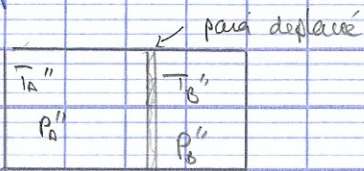
Equilibre mécanique



Equilibre thermique



Si paroi mobile

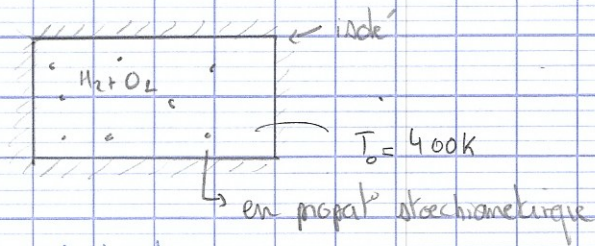


$$P_A'' = P_B''$$
$$T'' = T_A'' = T_B''$$
$$T'' \neq T'$$

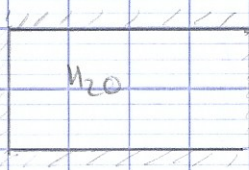
A l'équilibre thermique et mécanique

Equilibre chimique

Ex

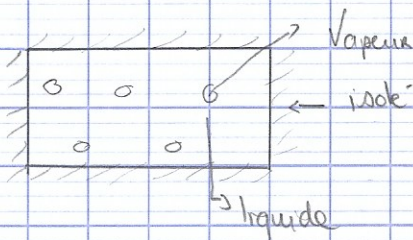


Remarque plus tard si $T_0 = 4000K$



1 an + tard \rightarrow m concentration

Equilibre de la phase



$$T_P = T_V$$

$$P_P = P_V$$

concentration P et v $\left\{ \begin{array}{l} \text{invariant} \\ \text{constantes} \end{array} \right.$

Equilibre thermodynamique

Atteint l'équilibre, $P_A = P_B$

$$T_A = T_B$$

concentration massique et volumique invariantes

\hookrightarrow Energie libre de Gibbs

$$G = H - TS$$

$$G_A = G_B$$

Nous d'équilibre \rightarrow possibilité d'extraire d'énergie

Transformations type

- à $P = \text{cte}$ \rightarrow isobare
- à $T = \text{cte}$ \rightarrow isotherme
- à $V = \text{cte}$ \rightarrow isochore
- à $S = \text{cte}$ \rightarrow isentrope
- à $H = \text{cte}$ \rightarrow isenthalpique
- ... etc

Traitement mathématique des variat°

$$\int_{\substack{1 \\ \uparrow \text{état 1}}}^{\substack{2 \\ \leftarrow \text{état 2}}} dP = P_2 - P_1$$

$$\int_1^2 \delta Q = \Delta Q_{1,2} \text{ qntité de chaleur apportée pour passer de l'état 1 à l'état 2}$$

$\Delta Q_2 - Q_1 \rightarrow$ aucun sens

De m[^] pour $\int W$, c'est pour cela qu'on met des δ

Thermo

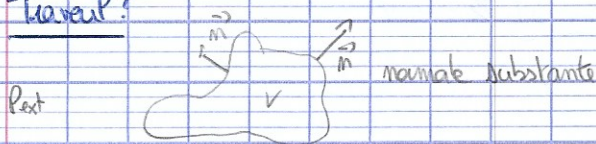
Cour

Chapitre 2 : Première loi de la thermo

- ↳ Traduit la conservat° de l'énergie pour un système fermé et immobile (pas d'énergie cinétique en dehors de l'agitat° moléculaire, pas d'énergie potentielle).
- ↳ Si le système est ouvert et mobile \Rightarrow loi de conservat° de l'énergie (méca. fluide)

Concepts de travail et de chaleur

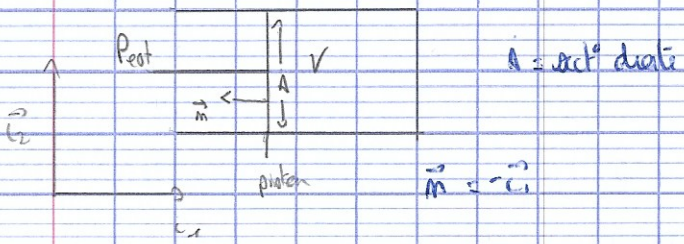
Travail?



$$\vec{F}_S = - \int_S P_{ext} \vec{n} dS$$

↳ le travail est généré lorsqu'il y a variat° de volume / déplacement

Exemple du pb du piston

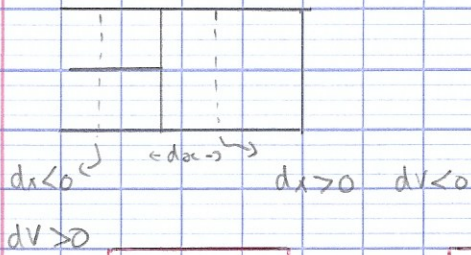


$$\vec{F}_0 = -P_{ext} A \vec{n}$$
$$= P_{ext} A \vec{e}_1$$

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} \text{ def}$$
$$d\vec{x} = dx \vec{e}_1$$

$$\delta W = P_{ext} A dx$$

? L_3
ii



$$\Delta x = -dv$$

$$\delta W = -P_{ext} dv$$

Remarque

- $P_{ext} > P$
 $dx > 0 \Rightarrow dv < 0$
 $-P_{ext} < -P$
 $\underbrace{-P_{ext} dv}_{\delta W} > -P dv$

- $P_{ext} < P \Rightarrow dv > 0$
 $\hookrightarrow -P < -P_{ext}$
 $-P dv < -P_{ext} dv$
 $\delta W > -P dv$

\Rightarrow Tjii $\delta W \geq -P dv$

Hypothèse : Petites variations

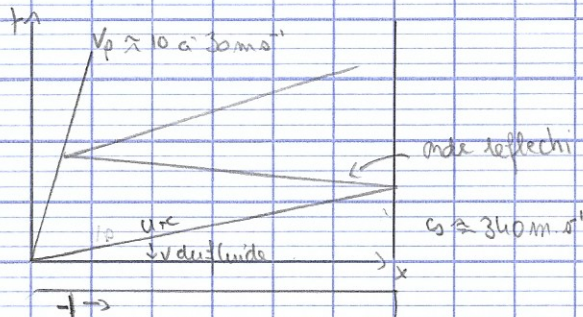
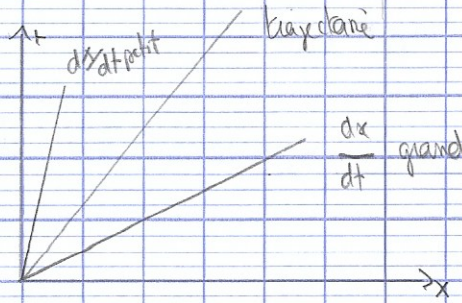
$P_{ext} = P + dP$ P_{ext} a peine supérieur à P

$$\begin{aligned} \delta W &= -P_{ext} dv = -(P + dP) dv \\ &= -P dv - \underbrace{dP dv}_{\text{négligeable}} \end{aligned}$$

$$\delta W = -P dv \text{ à petite variation ou transformat}^{\circ} \text{ quasi-statistique}$$

↑
 $dP \ll P$

Plan (x,t)



v_p = vitesse piston

Si $v_p \ll c$, P y a un lapsi quel mtre d'NR d'ondes

Chaque fois que le piston avance, le mes^o est homogénéisé par la propagation des ondes
 ↳ dans H le domaine P peut être considéré comme uniforme

Not^o de transfert de chaleur

Si le p^o n'est pas adiabatique, le chaleur se transfère par
 - conduction
 - rayonnement
 et incluent des mouvement de convection dans le gaz



1^{er} loi de la thermo

$$dE = \int Q + \int W$$

La variat° d'énergie interne (stockée sous forme d'arrêt° moléculaire) est égale à l'apport de chaleur augmenté de l'apport de travail

Quand on a comprimé le fluide, on lui a communiqué du W. Le gaz l'a stocké dans E (translat°, rotat°, vibrat°...)
moléculaire

et est capable de restituer cette énergie sous forme de chaleur au travail
 $\int \delta Q$ et δW sont des variat°
 dE est une différentielle

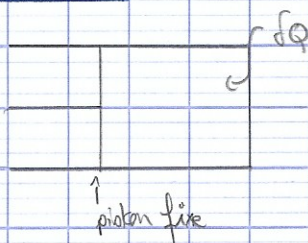
Pour les petites variat°:

$$dE = \delta Q - PdV$$

Capacité calorifique à V et P cst (Cv et Cp)

Quelle est l'énergie que peut emmagasiner un gaz, à P ou V cst?

Expérience à V = cst



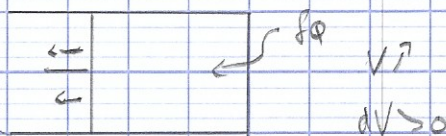
$$dE = \delta Q - PdV$$

$$= m c_v dT \quad \text{à l'état thermique}$$

$$\Delta Q = m c_v \Delta T$$

$$\Delta T \Big|_V = \frac{\Delta Q}{m c_v}$$

Expérience à T = cst



$$dE = \underbrace{\delta Q}_{\text{échange}} - \underbrace{PdV}_{< 0} = m c_v dT$$

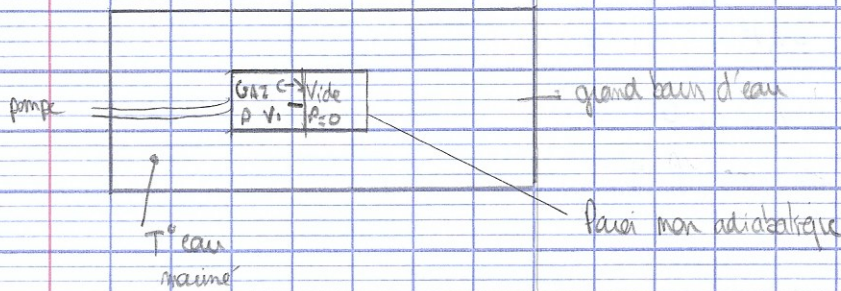
$$\Delta T)_p = \frac{\delta Q - PdV}{mc_v}$$

$$\Delta T)_p < \Delta T)_v$$

pour un \hat{m} δQ et un \hat{m} m

On veut plus loin que l'aptitude du gaz à stocker de l'énergie (capacité calorifique) est plus grande à $P = \text{cte}$ qu'à $V = \text{cte}$

Expérience fondamentale de Joule \Rightarrow but $dE = mc_v dT$ pour un GP



On place une enceinte contenant 2 chambres séparées par une membrane dans un grand bain d'eau dont on mesure T

On gonfle la chambre contenant le gaz et à un certain moment la membrane se casse \rightarrow le gaz remplit le volume

L'enveloppe n'a pas changé de volume

$$\rightarrow dV = 0$$

$$\int \delta W = -PdV = 0$$

On a mesuré T au et Joule a observé qu'elle était cte $\Rightarrow \delta Q = 0$

$$\boxed{dE = \delta W + \delta Q = 0}$$

E est une fctⁿ de quelles variables?

$$E(P, T) \Rightarrow dE = \left. \frac{\partial E}{\partial P} \right)_T dP + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dT$$

mais dans notre expérience $dT = 0$ $dP \neq 0$

$$\text{Or } dE = \left. \frac{\partial E}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = 0$$

Autre Hypothèse

$$E(V, T) \Rightarrow dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT$$

$\hookrightarrow dT = 0$ (eq. State)

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV = 0$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = 0$$

E ne dépend ni de V, ni de P

E peut dépendre seulement de T

$$E = E(T) \text{ pour un GP}$$

$$c_v = \frac{1}{m} \frac{dE}{dT} \text{ capacité calorifique molaire à V const}$$

$$E = mc_v T + \text{conste}$$

$$\text{soit } c_v = \text{conste}$$

Unités d'énergie

$$\text{rks} \rightarrow \text{J (joule)}$$

$$\text{CGS} \rightarrow \text{erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

(m, g, s)

$$\text{calorie} \rightarrow 1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$\text{Thermie} \rightarrow 1 \text{ Th} \rightarrow 10^9 \text{ cal}$$

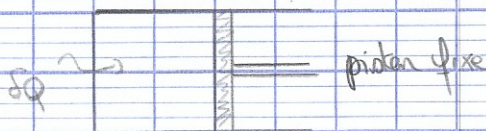
$$\text{TEP (tonne équivalent pétrole)} \rightarrow 4,184 \cdot 10^{10} \text{ J}$$

$$\text{kWh} \rightarrow 3,6 \cdot 10^9 \text{ J}$$

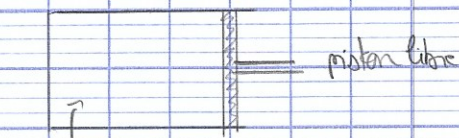
$$\text{ev (electron volt)} \rightarrow 1 \text{ eV} = 1,59 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

c_p par rapport à c_v

Deux expériences



$$dE = m c_v dT \\ = \delta Q$$



$$dE = \delta Q - \underbrace{P dV}_{\text{travail du piston}} = m c_v dT \quad \Delta T)_v < \Delta T)_p$$

travail du piston

La quantité de chaleur est la même, mais l'élevation de T est \neq

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$$

$$\delta Q)_p = m c_v dT + P dV \quad P = \frac{nRT}{V}$$

dV dans $-P dV$ peut être exprimé en fctⁿ de T

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$dV = \frac{nR}{P} dT \text{ à } P \text{ cste}$$

$$\delta Q)_p = m c_v dT + \frac{nR P dT}{P}$$

$$= dT (c_v + R) m$$

On définit c_p comme

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

$$c_p = c_v + R \quad \text{Relat}^\circ \text{ de Mayer}$$

$$c_p > c_v$$

Définition de l'exposant adiabatique

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$c_p = c_v \gamma$$

$$\text{Mayer} \rightarrow \gamma c_v = c_v + R$$

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

Une fonct^o d'état pratique pour les transformat^o à P = cste ou pour les systèmes ouverts = enthalpie (H)

$$H = E + PV$$

$$dE = \delta Q - PdV$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$= \delta Q + VdP$$

si P = cste

$$dH = \delta Q$$

$$c_p = \frac{1}{n} \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_P = \frac{1}{n} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

$$c_p = \left. \frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right|_P$$

$$H = n \hat{H}$$

Système ouvert



En régime permanent

$$H_e + \frac{1}{2} u_e^2 = H_s + \frac{1}{2} u_s^2 \quad \text{Conservat}^{\circ} \text{ de l'enthalpie totale}$$

Thermo

Coû

Chapitre 3 : Transformations thermodynamiques

Un état est caractérisé par 4 variables. Par exemple
 n, P, V, T

On sait que ces 4 variables sont liées (on travaille dans un syst. fermé $\rightarrow n = \text{cste}$)
 $PV = nRT$ en GP

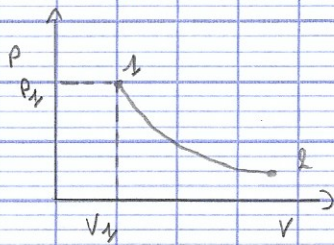
Si l'équation d'état est précisée, 3 variables suffisent pour caractériser l'état
(P, V, T) par exemple.

Maintenant, si la transformation est précisée, alors 2 variables suffisent.

↳ Ex: Transfo. à $T = \text{cste}$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{C}{V} \quad \text{ou } C \text{ est une cste}$$

\swarrow hyperbole



On peut représenter une transformation dans un plan à 2 dimensions. Le plan (P, V) (Clapeyron) est souvent commode

Etat 1 $\rightarrow P_1, V_1, T_1, n_1$

Etat 2 $\rightarrow n_2 = n_1, T_2 = T_1$

$$C = C_1 = n_1 R T_1$$

Si on fixe V_2 suffit à préciser tout l'état $\rightarrow P_2$

A partir du moment où la transformat° est précisée, une seule variable suffit à caractériser l'état.

Etude de qlq transformat°

1) Transf. isotherme

a) Equat° de la transfo

$$P = \frac{c}{V} \text{ hyperbole } (c = nRT)$$

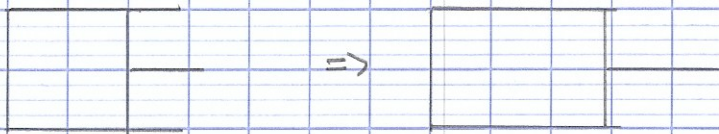
b) Travail

$$\delta W = -P dV$$

$$W_{12} = \int_1^2 -P dV = - \int_1^2 \frac{c}{V} dV$$

$$W_{12} = -c \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Si $V_2 > V_1$ (expans° du système)



$W_{12} < 0$ travail perdu par le système \rightarrow gagné par l'extérieur
Si $V_2 < V_1$, il faut fournir au contraire le travail de compression

c) Chaleur

δQ ?

$$dE_{int} = \delta Q_{12} + \delta W_{12} = nC_V dT = 0$$

Alors, $Q_{12} = -W_{12} = +mR T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

Cas $V_2 > V_1$. W_{12} fourni à l'extérieur
 mais P n'est pas prise sur l'énergie interne qui en principe permet le stockage
 d'énergie.

Ici, $dT=0$, $dE=0 \Rightarrow IP$ fait un apport de chaleur Q_{12} pour libérer W_{12}

2) Transformato adiabatique

$\hookrightarrow \delta Q = 0$

a) Equat° de la transformato

$$dE = \delta Q - PdV$$

$$m c_v dT = -PdV$$

$$P = \frac{mRT}{V}$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\frac{mR}{\gamma - 1} dT = -\frac{mRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V + C$$

$$\ln T = -\ln V^{(\gamma - 1)}$$

$$TV^{\gamma - 1} = K$$

Transformons ceci en une equat° de (P, V) :

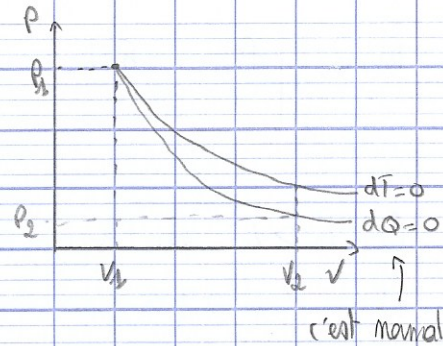
$$TV^{\gamma - 1} = K$$

$$PV = mRT \quad \Rightarrow \quad PV^\gamma = \frac{K m R}{\gamma - 1}$$

$$T = \frac{PV}{mR}$$

$$Pv^\gamma = P_0 v_0^\gamma = \text{cte}$$

$$P = \frac{\text{cte}}{v^\gamma} \quad \text{hyperbole au carré}$$



Dans la détente isotherme, il faut apporter de la chaleur Q_2 durant la détente pour maintenir $T = \text{cte}$

Ici, $Q_2 = 0 \rightarrow$ En fin de détente $T \downarrow$
et donc $P \uparrow$

b) Travail (libéré / fourni)

$$W_{12} = - \int_1^2 P dv = - \int_1^2 \frac{\text{cte}}{v^\gamma} dv$$

$$(v^{-(\gamma-1)})' = -(\gamma-1) v^{-\gamma}$$

$$- \int \frac{1}{v^\gamma} dv = \frac{1}{\gamma-1} v^{-(\gamma-1)}$$

$$\Rightarrow W_{12} = \frac{P_1 v_1^\gamma}{\gamma-1} \times \left\{ \frac{1}{v_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{v_1^{\gamma-1}} \right\}$$

$$W_{12} = \frac{1}{\gamma-1} \left\{ \frac{P_2 v_2^\gamma}{v_2^{\gamma-1}} - \frac{P_1 v_1^\gamma}{v_1^{\gamma-1}} \right\}$$

$$\text{car } P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma$$

$$W_{12} = \frac{1}{\gamma-1} (P_2 v_2 - P_1 v_1)$$

$$= \frac{mR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = m c_v (T_2 - T_1) = E_2 - E_1$$

Juste, car $Q_{12} = 0$

3) Transformatio isochore

$$dP = 0$$

a) Eq de la transfo

$$PV = nRT$$



b) Travail

$$\begin{aligned} W_{12} &= - \int_1^2 P dV = -P(V_2 - V_1) \\ &= -(P_2 V_2 - P_1 V_1) \\ &= -nR(T_2 - T_1) = -(\gamma - 1) C_V (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

c) Chaleur

q: isochore \rightarrow Enthalpie

$$dH = \delta Q + V dP$$

$$Q_{12} = H_2 - H_1 = n C_p (T_2 - T_1) = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$= \gamma C_V (T_2 - T_1)$$

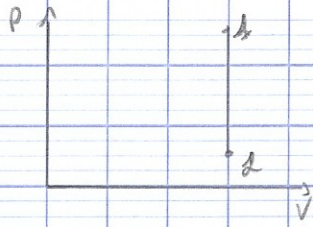
$$E_2 - E_1 = W_{12} + Q_{12} = C_V (T_2 - T_1) \quad \underline{\text{OK}}$$

4) Transformatio isochore

$$dV = 0$$

a) Eq de la transfo

$$V = \text{const}$$



b) Travail P

$$W_{12} = 0$$

c) Chaleur

$$Q_{12} = E_2 - E_1 = m c_v (T_2 - T_1)$$

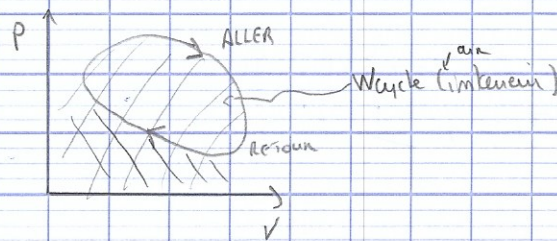
$$Q_{12} = \frac{mR}{\gamma - 1} \left(\frac{P_2 V_2}{mR} - \frac{P_1 V_1}{mR} \right) \quad T = \frac{PV}{mR}$$

$$Q_{12} = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

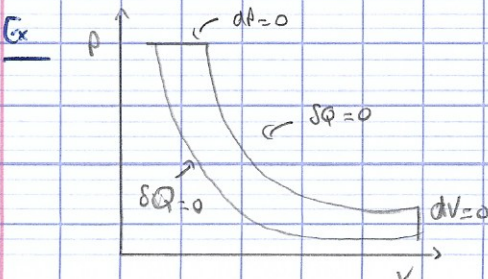
$$= \frac{\gamma}{\gamma - 1} (P_2 - P_1) V$$

Cycles thermodynamique

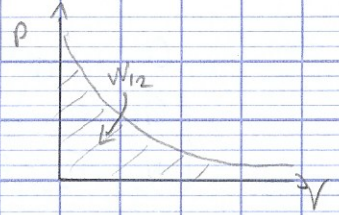
Definit^o = Courbe fermée dans le plan (P, V)



En general le cycle est approximé par une success^o de transfo caractéristique



Utilité? Extraction des machines de tailles fines



$\delta W = -PdV$ il faut avoir une variat° de volume

Une très cycle machine pourra produire du travail en qte conséquente mais sera inutilisable



un cycle permet de réduire la taille de la machine

Remarques : - Le travail extensible sera celui de l'air dans le plan (P,V) à l'intérieur de la courbe fermée

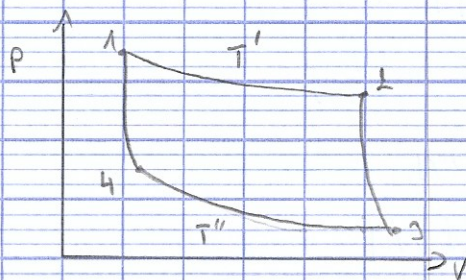
• Le cycle étant fermé, $\Delta E = 0$

$$\Delta E = E_{\text{arrivée}} - E_{\text{départ}} = 0$$

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W = 0$$

$$\Rightarrow \Delta Q = -\Delta W \text{ forcément}$$

Cycle de Carnot



1-2 isotherme T'

2-3 adiabatique

3-4 autre isotherme T''

4-1 " adiabatique

Cherchons le travail et qte de chaleur relatif à chaque chemin

$$W_{12} = -nRT' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) < 0 \text{ fourni à l'extérieur } (V_2 > V_1)$$

$$E_{11} = 0$$

$$Q_{12} = nRT' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \text{ gagné par le système}$$

On a besoin de la chaleur pour déplacer le piston de V_1 à V_2

$$\left\{ \begin{aligned} Q_{23} &= 0 \\ W_{23} = E_3 - E_2 &= m c_v (T'' - T') = m \frac{R}{\gamma - 1} (T'' - T') = \frac{1}{\gamma - 1} (P_3 V_3 - P_2 V_2) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} W_{34} &= -m R T'' \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) > 0 \text{ gagné par le système} \\ &\quad \rightarrow \text{à fournir par l'extérieur} \\ Q_{34} &= m R T'' \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) < 0 \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} W_{41} &= E_1 - E_4 = m c_v (T_1 - T_4) \\ &= m c_v (T' - T'') \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_4 V_4) \\ Q_{41} &= 0 \end{aligned} \right.$$

$$W_{\text{cycle}} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

$$= -m R T' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \frac{m R (T'' - T')}{\gamma - 1} - m R T'' \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) + \frac{m R (T' - T'')}{\gamma - 1}$$

n'annule

$$= -m R \left(T' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + T'' \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \right)$$

→ simplifier
rendre $\eta = W_{\text{cycle}} / Q_{\text{fournie}}$

$$\text{Soit } \eta = \frac{-W_c}{Q_{\text{fournie}}} = \frac{-m R}{m R} \times \frac{T' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + T'' \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{T' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$= 1 + \frac{T''}{T'} \frac{\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

V_4 en fonction de V_1

V_3 " " de V_2

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$$

$$\frac{m R T'}{V_2} V_2^\gamma = \frac{m R T''}{V_3} V_3^\gamma$$

$$T' V_2^{\gamma-1} = T'' V_3^{\gamma-1}$$

$$V_3 = V_2 \left(\frac{T'}{T''} \right)^{1/\gamma-1}$$

$$V_4 = V_1 \left(\frac{T'}{T''} \right)^{1/\gamma-1}$$

$$\eta_{\text{rendement}} = 1 - \frac{T''}{T'} \frac{\ln \left(\frac{V_1}{V_2} \times \frac{(T'/T'')^{1/\gamma-1}}{(T'/T'')^{1/\gamma-1}} \right)}{\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T''}{T'} = 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}}$$

Le rendement est le meilleur rendement possible pour une machine thermique

Ex = valeurs de constantes

$$T_{\text{froid}} = 300 \text{ K}$$

$$T_{\text{chaud}} = 1500 \text{ K}$$

$$\eta = 1 - \frac{300}{1500} = 80\%$$

très idéal

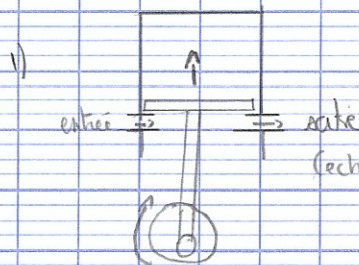
Il n'est pas possible d'avoir en pratique les 2 transferts isothermes (infinitement lents) et les frottements n'ont pas été considérés

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad \text{Plus } T_{\text{chaud}} \text{ est gd, meilleur sera le rendement}$$

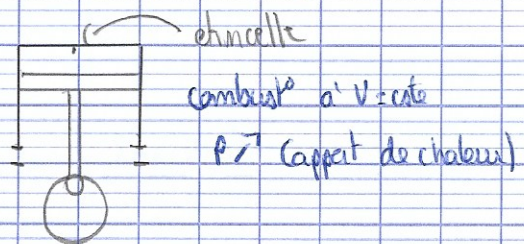
$$\eta_{\text{moteur}} \approx 0,35$$

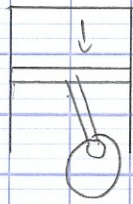
Cycle d'Otto

Proche des moteurs à temps (cyclomoteur, moteurs, moteurs HS etc...)

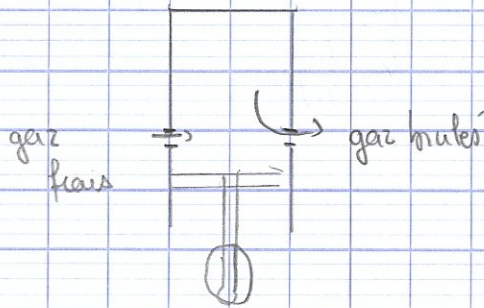


compression ↓



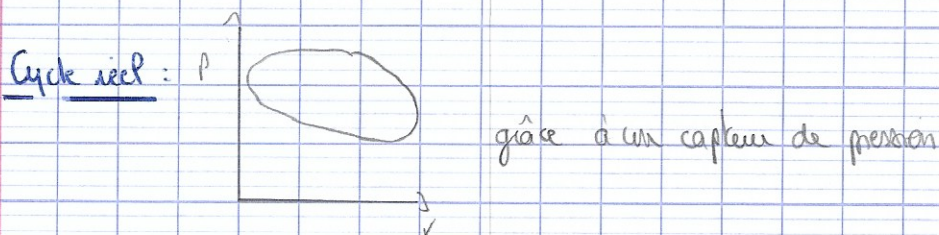
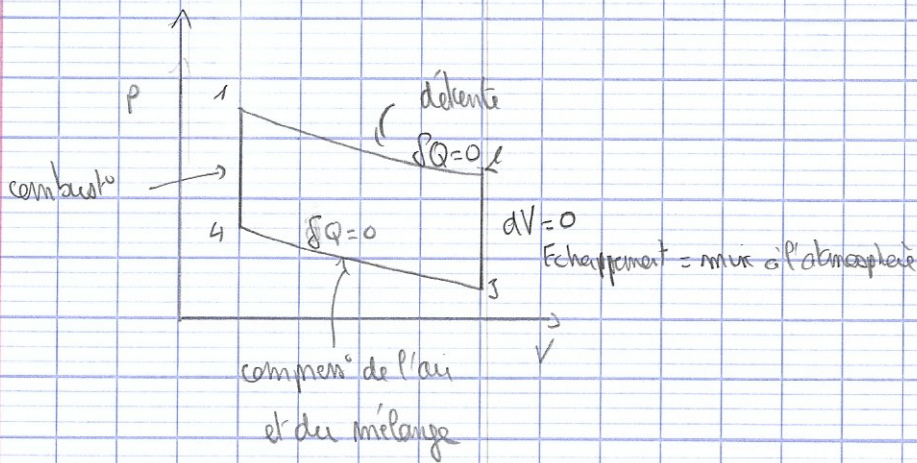


Expansion de volume
 → produit de travail



A chaque tour il y a combust°
 → apport de chaleur
 → travail fourni

Sur les moteurs à 4T, l'apport de chaleur est effectué tous les 2 tours
 En théorie, un moteur de 500cc en 2T
 = 1000cc en 4T



$$\begin{cases} Q_{12} = 0 \\ W_{12} = m c_v (T_2 - T_1) \text{ travail recuperé} \end{cases}$$

$$\begin{cases} W_{23} = 0 \\ Q_{23} = m c_v (T_3 - T_2) \end{cases}$$

$$\begin{cases} Q_{34} = 0 \\ W_{34} = m c_v (T_4 - T_3) \text{ travail perdu} \end{cases}$$

$$\begin{cases} W_{41} = 0 \\ Q_{41} = m c_v (T_1 - T_4) \text{ chaleur fournie} \end{cases}$$

$$W_c = m c_v (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)$$

$$\eta = \frac{-m c_v (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)}{m c_v (T_1 - T_4)} = \frac{T_3 - T_4 + T_1 - T_2}{T_1 - T_4} \leftarrow Q_{\text{fournie}}$$

On cherche à exprimer T_3 et T_1 en fct^s de T_2 et T_4

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\frac{n R T_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{n R T_2}{V_2} V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_1 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow T_3 = T_4 \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

$$\eta = \frac{T_4 \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1} - T_2 + T_1 - T_2 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}}{T_1 - T_4} = \frac{T_4 \left[\left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] + T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]}{T_1 - T_4}$$

$$\begin{aligned} V_3 &= V_2 & \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} &= \frac{V_1}{V_2} \\ V_1 &= V_4 \end{aligned}$$

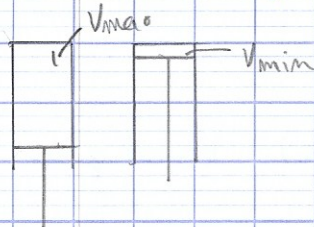
$$\eta = \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \frac{T_1 - T_4}{T_1 - T_4}$$

$$\eta_{\text{otto}} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad R = \text{rapport de compression} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{R} \right)^{\gamma-1} \quad \text{On a intérêt à avoir R grand}$$

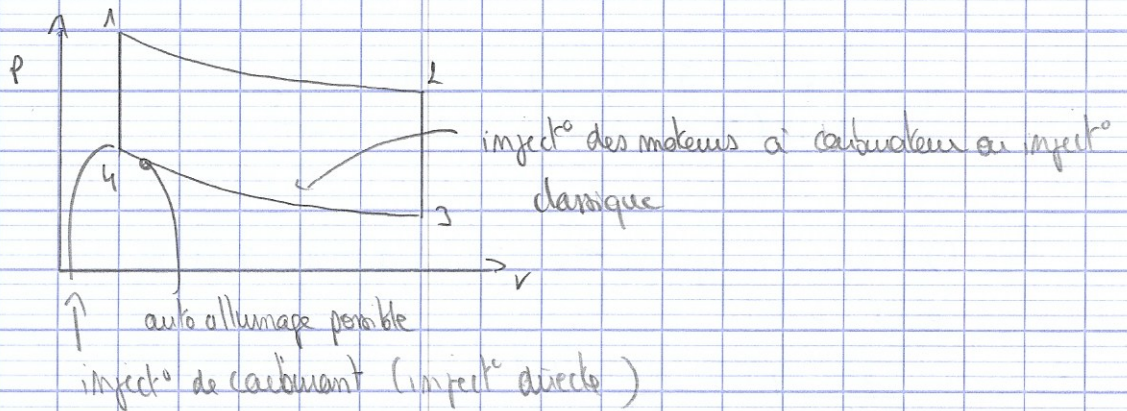
R essence ≈ 10

R diesel ≈ 30



$$T_3 = T_2 \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} = T_{\text{adm}} R^{\gamma-1}$$

T_3 en fct° de R



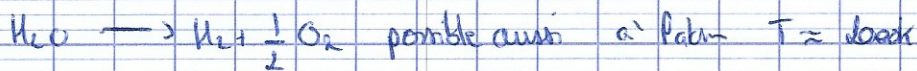
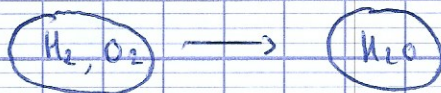
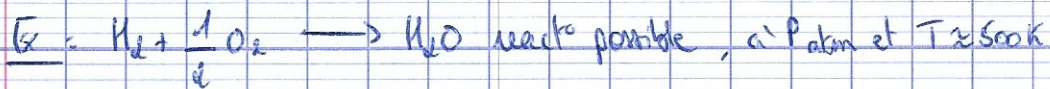
Gr T_3 est trop grand, au moment de l'inject°, react° explosive \rightarrow cliquetis

Thermo

Cau

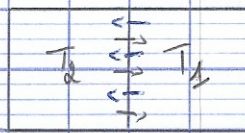
Chapitre 4 = Seconde loi de la thermodynamique
Concept d'entropie

Utilité? Il sert à préciser le sens des transferts



Laquelle va se produire dans des conditions données de T et P?

Autre exemple



2 solides en contact

Dans quel sens la chaleur va passer?

$T_c \rightarrow T_f$

ou $T_f \rightarrow T_c$

Intuitivement, si $T_c > T_f$, la chaleur se passe de l'ens c (chaud vers froid)

Si au contraire, elle passerait du froid vers le chaud

→ T froid < 0 impossible

Dilatants d'un gaz

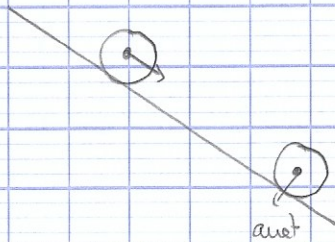


On a une séparation ↘ sens du mélange
 ↗ sens du mélange impossible



les 2 fluides et mélangés

Freinage d'une roue



Les du freinage T_{therm}
 L'énergie cinétique a été transformée en chaleur
 de façon irréversible

Si on récupère l'énergie ^{thermique} contenue dans les disques de freins et plaquettes, il sera impossible de faire remonter la roue au sa posit° initial

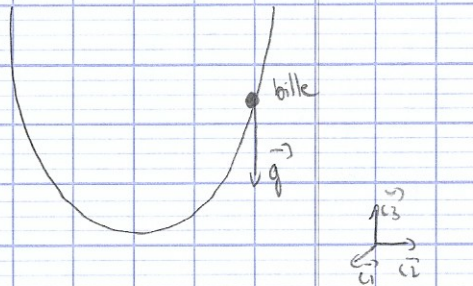
Sens de transformation:

HP → BP

HT → BT

haut concentral° → basse concentral°

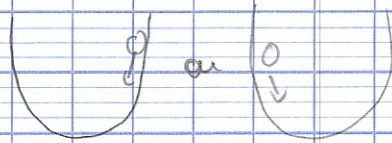
Analogie avec un pb de mécanique du point



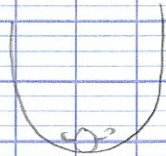
de potentiel $\phi = mgz_2$

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \phi = -\frac{\partial (mgz_2)}{\partial z_2} \vec{i}_2 = -mg \vec{i}_2$$

Le potentiel ϕ diminue lors de l'écoulement



À l'équilibre, $d\phi = 0$ car $dx = 0$



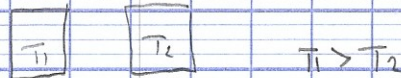
La bille reste à une altitude donnée

ϕ diminue lors de l'écoulement naturelle
 $d\phi = 0$ à l'équilibre

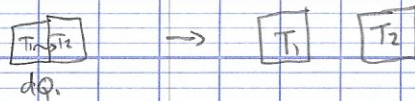
En thermo, il est possible de définir une fonction qui va jouer le même rôle que ϕ

Ex : contact thermique

↳ 2 solides :



contact très bref, leur T° ne changent pas puis on les sépare



transfert de chaleur
infinitésimal

Le système des 2 solides est isolé

$$dE_{\text{sys}} = \delta Q + \delta W = 0$$

$$dE_{\text{sys}} = 0$$

$$dE_{\text{sys}} = dE_1 + dE_2 = \delta Q_1 + \delta W_1 + \delta Q_2 + \delta W_2$$

Mais comme ce sont des solides incompressibles

Entropie (definition) \Rightarrow

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

δQ n'est pas différentiable

$$Q_2 = \int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1$$

S fct° d'état.

$$S_2 = \int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

2nd loi de la thermo

$$\begin{aligned} dS_{\text{sys}} &= dS_1 + dS_2 \\ &= \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \geq 0 \end{aligned}$$

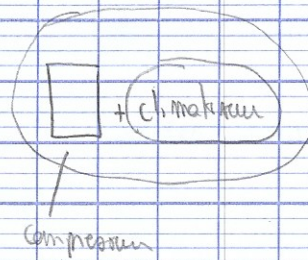
⚠ Pour un système isolé

Peut-on appliquer la 2nd loi au syst 1 ?
solide ?

Non. Il échange de la chaleur avec 2, il n'est pas isolé.

On ne peut pas dire $\frac{\delta Q_1}{T_1} \geq 0$

Si on étudie une machine



⚠ Il faudrait, pour appliquer la 2nd loi, un syst. suffisamment grand

Identité de Gibbs pour un milieu non réactif monophasé

$$dE = \delta Q + \delta W$$

$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$

$$\delta W = -PdV$$

$$dE = TdS - PdV \quad \text{Gibbs}$$

↳ relatif à plus utile de la thermo. C'est la 2nd loi. Se 2^{de} est $dS_{\text{sys}} \geq 0$

Entropie d'un gaz parfait

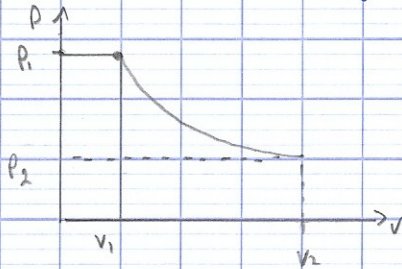
$$dS = \frac{d\hat{r}}{T} + \frac{p}{T} d\hat{v}$$

$$= m\hat{c}_v \frac{d\hat{r}}{T} + \frac{m\hat{R}}{T} \frac{d\hat{v}}{\hat{v}}$$

$$\int_1^2 dS = m\hat{c}_v \int_1^2 \frac{d\hat{r}}{T} + m\hat{R} \int_1^2 \frac{d\hat{v}}{\hat{v}}$$

$$S_2 - S_1 = m\hat{c}_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + m\hat{R} \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

Ex = Détente isotherme d'un gaz



$$Pv = m\hat{R}T$$

$$P = \frac{m\hat{R}T}{v} = \frac{c}{v}$$

$$S_2 - S_1 = m\hat{R} \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad v_2 > v_1 \text{ cas détente}$$

> 0

$\Delta S_{2,1} > 0 \rightarrow$ transformatio spontaneë

La transformatio inverse est impossible spontanément



$\Delta S_{2,1} < 0$ impossible

Le retour de l'état 2 vers l'état 1 est possible au moyen d'un moteur (compensé) et d'un échangeur qui va maintenir $T = \text{cte}$.

L'ensemble Σ cylindre, piston, moteur et échangeur constitue un système isolé sur laquelle on pourra appliquer le 2nd Pi.

Thermo

Course

Chapitre 5 = Conséquence du 2nd principe

Definit^o Thermo de P et T

Démontrer les condit^o d'éq. =

- Equilibre mécanique
- " Thermique
- " Chimique

Nouvelle fct^o thermo = Energie libre de Gibbs

fct^o d'état principale pour les quant^o de phases et react^o chimiques

forme générale de l'identité de Gibbs

I. Conditions d'équilibre

On considère un système isolé, contenant l'énergie E, le nombre de mole n, de volume V

$$S = S(E, V, n)$$

V, E, n
S

Comme S est une fct^o d'état, S est différentiable

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, n} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, n} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{E, V} dn_i$$

On considère maintenant que le système complet est la réunion de 2 sous systèmes

A et B

A E_A, V_A, n_A	B
------------------------	-----

facilement

$$m = m_A + m_B$$

$$V = V_A + V_B$$

$$E = E_A + E_B$$

$$S = S_A + S_B$$

$$dS_{\text{sys isolé}} = dS_A + dS_B$$

$$dS = \left. \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right|_{V_A, m_A} dE_A + \left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{E_A, m_A} dV_A + \left. \frac{\partial S_A}{\partial m_A} \right|_{E_A, V_A} dm_A \\ + \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right|_{V_B, m_B} dE_B + \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{E_B, m_B} dV_B + \left. \frac{\partial S_B}{\partial m_B} \right|_{E_B, V_B} dm_B$$

Comme le système est isolé

$$m = m_A + m_B = \text{cste}$$

$$dm = 0 \Rightarrow dm_B = -dm_A$$

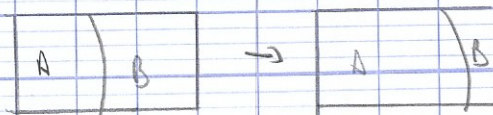
En permanence, l'échange (matériau) est équilibré

Comme le système est isolé; $dV = 0$

(soit $dW = -pdV \neq 0$)

$$V = V_A + V_B$$

$$\Rightarrow dV_B = -dV_A$$



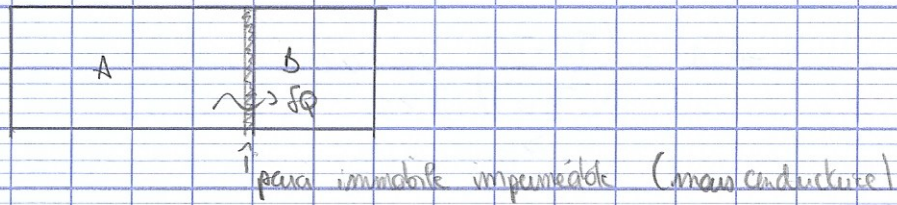
Pour l'énergie $\rightarrow dE = 0$

$$dE_B = -dE_A$$

Alors,

$$dS = \left[\left. \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right|_{V_A, m_A} - \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right|_{V_B, m_B} \right] dE_A + \left[\left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{E_A, m_A} - \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{E_B, m_B} \right] dV_A + \left[\left. \frac{\partial S_A}{\partial m_A} \right|_{E_A, V_A} - \left. \frac{\partial S_B}{\partial m_B} \right|_{E_B, V_B} \right] dm_A$$

Cas limite 1 : Les 2 sous systèmes sont indéformable et imperméables



paroi immobile $\rightarrow dV_A = 0$

imperméable $\rightarrow dn_A = 0$

$$dS = \left[\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \Big|_{V_A, n_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \Big|_{V_B, n_B} \right] dE_A$$

A l'éq, $dS = 0$. On a l'échange de chaleur

$$\Rightarrow \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \Big|_{V_A, n_A} = \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \Big|_{V_B, n_B}$$

Dimensionnellement

$$\frac{\partial S}{\partial E} \approx \frac{\delta Q^{\text{énergie}}}{T \delta E} \approx \frac{1}{T}$$

\downarrow
 énergie

Hyp.

$$\frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, n} = \frac{1}{T}$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dE_A$$

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \Rightarrow T_A = T_B \quad \text{Eq. thermique}$$

$$dE_A = \delta Q_A + \delta W_A$$

(1) $\delta Q_A < 0$ si $T_A > T_B$

(2) $\delta Q_A > 0$ si $T_A < T_B$

$$(1) \rightarrow dS = \left(\frac{T_B - T_A}{T_A T_B} \right) \delta Q_A > 0$$

< 0

$$(2) \rightarrow dS = \left(\frac{T_B - T_A}{T_B T_A} \right) \delta Q_A > 0$$

> 0

Definition thermodynamique de la T^0 :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n}$$

assez évident, car

$$dE = T dS - p dV + \dots dn$$

$\begin{matrix} \text{à } T \text{ fixe} & \text{à } n \text{ fixe} \end{matrix}$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n}$$

La condition d'équilibre thermique $T_A = T_B$

Cas limite 2 = Paroi conductrice, mobile et imperméable



$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B} \right] dE_A$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{E_A, n_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{E_B, n_B} \right] dV_A$$

À l'équilibre, on aura $dS = 0$

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B} \Rightarrow T_A = T_B$$

$$\left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{E_A, n_A} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{E_B, n_B}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} \sim \frac{\partial Q}{TL^3} \sim \frac{\text{Energie}}{TL^3} \sim \frac{\text{Force} \times L}{T \times L^3}$$

$$\sim \frac{\text{Force}/L^2}{T} \sim \frac{\text{Pression}}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, n} = \frac{P}{T} \Rightarrow P = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, n}$$

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \text{ à l'équilibre, mais comme } T_A = T_B$$

$$\Rightarrow P_A = P_B$$

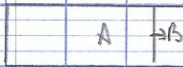
Condition d'équilibre mécanique (pour un milieu sans mv) :

$$P_A = P_B$$

$$dS = \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A \quad \text{si } T_A = T_B = T \text{ (paroi très conductrice)}$$

$$dS = \frac{1}{T} (P_A - P_B) dV_A$$

si $P_A > P_B$, $dV_A > 0$



si $P_A < P_B$, $dV_A < 0 \Rightarrow dS > 0$

Gibbs = $dE = TdS - PdV + \mu dn$ E et μ est

$$TdS = PdV \Rightarrow P = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, n}$$

Cas limite 3 : Paroi conductrice, perméable et mobile

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dE_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A + \left(\left. \frac{\partial S_A}{\partial n_A} \right|_{E_A, V_A} - \left. \frac{\partial S_B}{\partial n_B} \right|_{E_B, V_B} \right) dn_A$$

Equilibre : $T_A = T_B$

$$P_A = P_B$$

$$\left. \frac{\partial S_A}{\partial m_A} \right|_{E_A, V_A} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial m_B} \right|_{E_B, V_B}$$

$$\frac{\partial S}{\partial n} = \frac{S_A}{T_A \cdot n} = \frac{\text{Energie / nb mole}}{T}$$

On pose μ (potentiel chimique) pour cette énergie par mtr de mole

$$\left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_{E, V} = \frac{-\mu}{T}$$

$$\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_{E, V} \quad \text{Def du potentiel chimique}$$

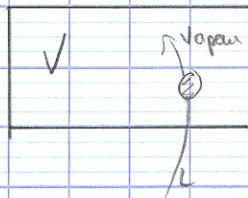
À l'éq. : $\frac{-\mu_A}{T_A} = \frac{-\mu_B}{T_B} \Rightarrow \mu_A = \mu_B$

Gibbs : $dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, n} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, n} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_{E, V} dn$

$$= \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn$$

$$dE = T dS - P dV + \mu dn \quad \text{Gibbs}$$

μ ? si le syst. a un volume est, et qu'il n'échange pas de chaleur ($T dS = 0$) mais qu'on lui apporte de la masse



$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial n} \right|_{S, V} \quad \text{conséquence à l'apport d'énergie dû à la variation du nb de moles}$$

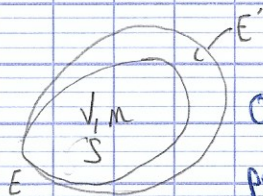
Identité de Gibbs générale pour un système monophasé multiconstituants

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Melange gazeux $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ $i = H_2, O_2, H_2O$
3 constituants

Relation de Gibbs - Duhem \rightarrow détermine le potentiel chimique

Soit un système de volume V , d'entropie S , contenant n moles



\rightarrow Il contient l'énergie E

On considère un système un peu plus grand ou un peu plus petit, variant d'une proportion α

$$E' = E'(V', m', S')$$

$$V' = (1+\alpha)V, m' = (1+\alpha)m, S' = (1+\alpha)S$$

$P' = P$ et $T' = T$ car grandeurs intensives

$$E' = (1+\alpha)E$$

$$E' = E'(V', S', m')$$

$$= E(V, S, m) + \alpha \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, m} (\alpha S) + \alpha \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, m} (\alpha V) + \alpha \left. \frac{\partial E}{\partial m} \right|_{S, V} (\alpha m) + \theta$$

De Taylor à l'ordre 1 $f(m + \Delta x) = f(m) + \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \theta(\epsilon)$

$$V \rightarrow V(1+\alpha) = V'$$

$$V + \frac{\alpha V}{m}$$

$$dV$$

$$\alpha \rightarrow 0^+$$

$$dV = \alpha V$$

$$dS = \alpha S$$

$$dm = \alpha m$$

$$(1+\alpha)E = E(V, S, m) + \alpha \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, m} (\alpha S) + \alpha \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, m} (\alpha V) + \alpha \left. \frac{\partial E}{\partial m} \right|_{S, V} (\alpha m) + \theta(\epsilon)$$

$$E = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, n} S + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, n} V + \left. \frac{\partial E}{\partial n} \right|_{S, V} n$$

$$E = TS - PV + \mu n \quad \text{Gibbs - Duhem}$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, n} = -P$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial n} \right|_{S, V} = \mu$$

Conséquence

$$dE = Tds + SdT - PdV - VdP + \mu dn + nd\mu$$

On la relation de Gibbs $\rightarrow dE = Tds - PdV + \mu dn$

$$\Rightarrow 0 = SdT - VdP + nd\mu$$

$$d\mu = \frac{V}{n} dP - \frac{S}{n} dT$$

Le potentiel chimique μ est donc fct de P et $T \Rightarrow \mu = \mu(T, P)$

Pas si facile à intégrer car il faut l'expression de S

Energie libre de Gibbs - Enthalpie libre

$$\text{Def : } G = H - TS \quad (H = E + PV)$$

$$\begin{aligned} dG &= dE + PdV + VdP - Tds - SdT \\ &= (Tds - PdV + \mu dn) + PdV + VdP - Tds - SdT \\ &= \mu dn + VdP - SdT \end{aligned}$$

$$Oe \text{ Gibbs - Duhem} \Rightarrow SdT - VdP + ndp = 0$$

$$dG = pdn + \underbrace{VdP - SdT}_{ndp}$$
$$ndp = -SdT + VdP$$

$$dG = pdn + ndp$$

$$dG = d(m\mu)$$
$$G = m\mu$$

Inversement

$$\mu = \frac{G}{m} = g$$

Le potentiel chimique μ n'est rien d'autre que l'enthalpie libre molaire

$$\mu = g = h - TS$$

Retour sur les condit° d'équilibre

$$T_1 = T_2 = T$$

$$P_2 = P_1 = P$$

$$g_1 = g_2$$

$$g_1 = \boxed{h_1(T, P) - T s_1(T, P) = P_2(T, P) - T s_2(T, P)} = g_2$$

T et P sont liés à l'équilibrium

↳ système (L-v)

$$T = T^{\text{sat}}(P)$$

$$\text{ou } P = P^{\text{sat}}(T)$$

Permet de connaître la composition du mélange (L-v) à l'éq.

Diagramme de phase / Diagramme de phase etc...

Equation d'état (gaz et liquides) - Vitesse du son

1) Eq d'état des gaz parfaits

$$pV = n\hat{R}T \text{ en unite molaire} \quad \hat{R} = 8.314 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

En unite massique $P = \frac{m\hat{n}}{V} \frac{\hat{R}}{\hat{n}} T$ $\hat{n} = \text{masse molaire (kg)}$
kg

$$P = \frac{m}{V} \hat{R} T \quad \hat{n} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\rho = \text{densite (kg/m}^3)$$

$$P = \rho \hat{R} T$$

\hookrightarrow J/kg/K pour le gaz coincide depend de \hat{n}

Ex de Joule $de = C_v dT$

si C_v est supposé const $\Rightarrow e = C_v T$
 $e = e(T)$

Autre formulat° $P = P(\rho, e)$

$$e = C_v T = \frac{R}{\gamma - 1} T$$

$$P = (\gamma - 1) \rho e \quad \text{utilisé en meca des fluides}$$

2) Une équation d'état de liquides

La plus simple des equat° d'état completi \rightarrow permet le calcul de tout l'état
thermo (P, T, ρ, h, S, \dots)

$$P = (\gamma - 1) \rho e - \gamma P_{\text{atm}}$$

Eq d'état du gaz "raide"

γ et P_{00} sont deux constantes caractéristiques du milieu

$$\gamma_{\text{eau liq}} = 4,4$$

$$P_{00 \text{ eau liq}} = 6 \cdot 10^8 \text{ Pa (très grand)}$$

) déterminer grâce au diagramme de phase

Signification

$$P = \underbrace{(\gamma - 1) p_e}_{\text{effet capillaire}} - \underbrace{\gamma P_{00}}_{\text{effet attractif}}$$

gaz, liquides, solides

effet attractif
résulte des effets électromagnétiques
à l'échelle cristalline

Eq d'état thermique $e = e(T, p)$

$$e = C_v T + \frac{P_{00}}{p} \quad \text{comment déterminer ceci?}$$

On peut déterminer expérimentalement une des deux lois d'état - Il faut connaître la 2nd en assurant la compatibilité des 2 eq d'état

Relats de compatibilité

Prenons qu'il existe l'énergie libre

$$F = E - TS$$

$$dF = dE - TdS - SdT$$

$$dF = TdS - PdV + \mu dn - TdS - SdT$$

$$dF = -PdV = SdT + \mu dn$$

Relation de compatibilité

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n} \quad N = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V, T}$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n}$$

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

Comme $F = E - TS$
 $S = \frac{E - F}{T}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right] = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

Relation de compatibilité

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

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

Pour le GP : $E = E(T)$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$PV = n \hat{R} T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{n \hat{R}}{V}$$

$$0 = \frac{n \hat{R} T}{V} - P = P - P$$

Le couple $PV = nRT$ est compatible
 $E = F(T)$

Pour les liquides

$$e = C_v T + \frac{P_{\infty}}{p} \quad e = e(T, p)$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial e}{\partial v} \right|_T \quad v = \text{volume molaire} = 1/p$$

$$= \left. \frac{\partial e}{\partial(1/p)} \right|_T = \left. \frac{\partial e}{\frac{-1}{p^2} \partial p} \right|_T = -p^2 \left. \frac{\partial e}{\partial p} \right|_T$$

$$\boxed{-p^2 \left. \frac{\partial e}{\partial p} \right|_T = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v - P} \quad P = P(p, T)$$

$$P = (r-1)pe - \gamma P_{\infty}$$

$$e = C_v T + \frac{P_{\infty}}{p}$$

$$P = (r-1)p C_v T + (r-1)P_{\infty} - \gamma P_{\infty}$$

$$\boxed{P = (r-1)p C_v T - P_{\infty}}$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v = (r-1)p C_v$$

$$\left. \frac{\partial e}{\partial p} \right|_T = -\frac{P_{\infty}}{p^2}$$

Rel de compatibilité

$$P_{\infty} = T((r-1)p C_v) - P$$

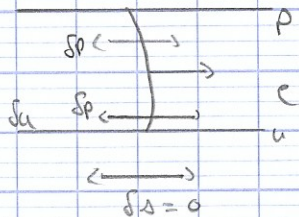
$$= (r-1)p C_v T - P$$

$$= P + P_{\infty} - P = P_{\infty}$$

$$\text{Donc } \boxed{P = (r-1)pe - \gamma P_{\infty} \quad e = C_v T + \frac{P_{\infty}}{p}}$$

La relation de compatibilité est en général utilisée pour connaître $e = e(p, T)$

Vitesse du son - Ondes de perturbation finies



U de son provoque des valeurs infinitesimales de p, ρ, u, \dots
Sauf c qui reste constant

Def = Pour n'importe quel milieu

$$c^2 = \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_s$$

rien de

Gibbs: $dE = Tds - Pdv + \mu dn$

aucun changement de composant

En unité massiques

$$de = Tds - Pdv$$

↑
energie
massique

$w =$

À $s = \text{cte}$, $ds = 0$

$$de = -Pdv = \frac{P}{\rho^2} d\rho \quad w = 1/\rho$$

$$e = e(p, \rho)$$

$$\left. \frac{\partial e}{\partial p} \right|_{\rho} dp + \left. \frac{\partial e}{\partial \rho} \right|_p d\rho = \frac{P}{\rho^2} d\rho$$

$$\left. \frac{\partial e}{\partial p} \right|_{\rho} dp = \left[\frac{P}{\rho^2} - \left. \frac{\partial e}{\partial \rho} \right|_p \right] d\rho$$

$$\frac{dp}{dq} = \frac{\frac{p}{e^2} - \frac{\partial e}{\partial x} p}{\frac{\partial e}{\partial p} e} = \frac{\partial p}{\partial e} \Big|_s = c^2$$

$$c^2 = \frac{p/e^2 - \frac{\partial e}{\partial x} p}{\frac{\partial e}{\partial p} e} \quad \text{hjelmsi}$$

$$GP = P = (r-1) p e \quad e = e(p, P) = \frac{P}{p(r-1)}$$

$$\frac{\partial e}{\partial x} p = \frac{-P}{p^2(r-1)} \quad \frac{\partial e}{\partial p} e = \frac{1}{p(r-1)}$$

$$c^2 = \frac{\frac{p}{e^2} + \frac{P}{p^2(r-1)}}{\frac{1}{p(r-1)}} \quad c^2 = \frac{p(r-1) + P}{p}$$

$$c^2 = \gamma \frac{P}{p} = \gamma RT$$

$$c = \sqrt{\gamma RT}$$

Liquide

$$P = (r-1) p e - \gamma P_{00} \quad e = \frac{P + \gamma P_{00}}{p(r-1)}$$

$$\frac{\partial e}{\partial x} p = \frac{-P + \gamma P_{00}}{e^2(r-1)}$$

$$\frac{\partial e}{\partial p} e = \frac{1}{p(r-1)}$$

$$c^2 = \frac{\frac{p}{e^2} + \frac{P + \gamma P_{00}}{e^2(r-1)}}{\frac{1}{p(r-1)}} = \frac{\gamma(P + P_{00})}{p}$$

$$c_{00} = 1500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$c^2 = \frac{\gamma(P + P_{00})}{p}$$

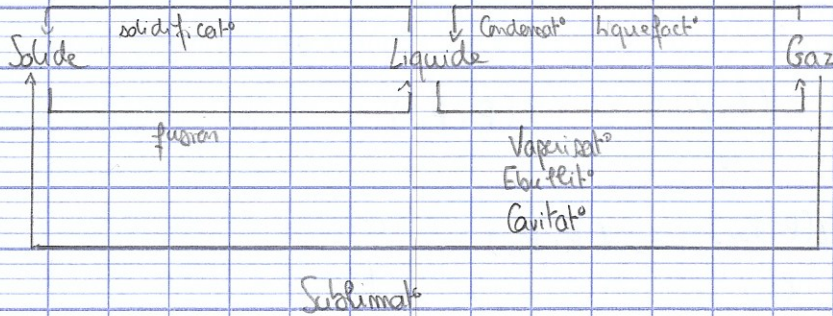
Thermo

Cours

Chapitre 6: Introduction aux transitions de phase

3 états de la matière coexistent dans la nature: solide
liquide
gazeux

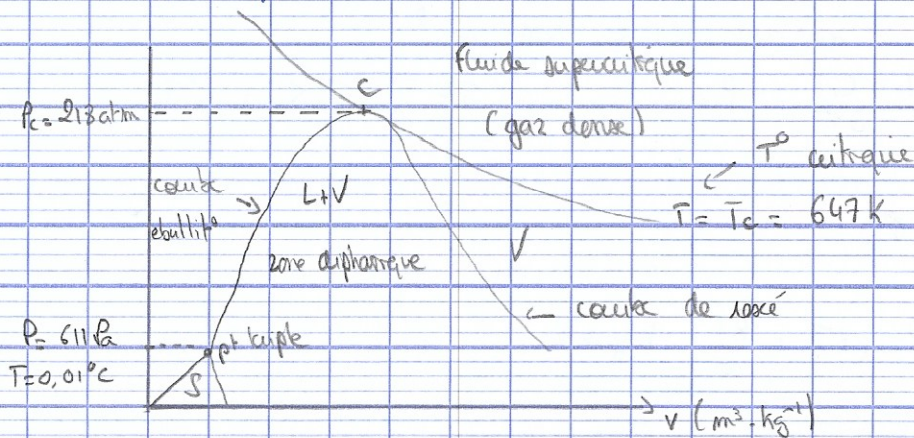
On passe d'un état à l'autre en faisant varier les condit° thermo, P, T , et $Cv = \frac{1}{\rho}$
= volume massique



1) Diagramme de Clapeyron (P, v)

↳ v spécifique

Pour l'eau, il se présente ainsi



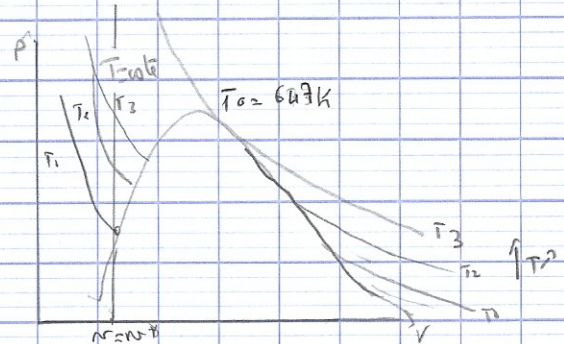
2) Allure des isothermes

- Côté liquide

$$\begin{cases} P = (\gamma - 1) p_e - \gamma P_{\infty} \\ e = C_v T + \frac{P_{\infty}}{P} \end{cases}$$

$$P = (\gamma - 1) p C_v T - P_{\infty}$$

$$P = \frac{(\gamma - 1) C_v T - P_{\infty}}{V} \quad \text{hyperbole}$$



↳ on cherche à diminuer le volume d'un liquide, la press° \nearrow très rapidement (quasi-incompressible)

Pente ?

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = - \frac{(\gamma - 1) C_v T}{V^2} = - P(P + P_{\infty})$$

$$c^2 = \frac{\gamma(P + P_{\infty})}{\rho} \Rightarrow (P + P_{\infty}) = \frac{\rho c^2}{\gamma}$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = - \frac{\rho^2 c^2}{\gamma}$$

$$\begin{aligned} \rho &\approx 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ c^2 &\approx 10^6 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \end{aligned}$$

pente très raide, presque verticale

Comment sont ordonnées les isothermes ?

$$P = \frac{(\gamma - 1) C_v T}{V} - P_{\infty}$$

$$T = T_1 < T_2 < T_3 < T_4$$

- Côté gaz

$$P = pRT = \frac{RT}{V} \quad \text{hyperbole}$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = - \frac{RT}{V^2} = - \frac{\rho^2 c^2}{\gamma}$$

$$c^2 = \gamma RT, \text{ où } \rho \approx 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad c^2 = 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

Zone diphasique

{ Liquide + bulles de vapeur (\neq kérosène)
{ gouttes + vapeur

À l'éq. thermodynamique

$$T_l = T_v = T$$

$$P_l = P_v = P$$

$$g_l(P_l, T_l) = g_v(P_v, T_v)$$

$$g_l(T, P) = g_v(T, P)$$

⇒ T et P sont directement liés dans la zone diphasique

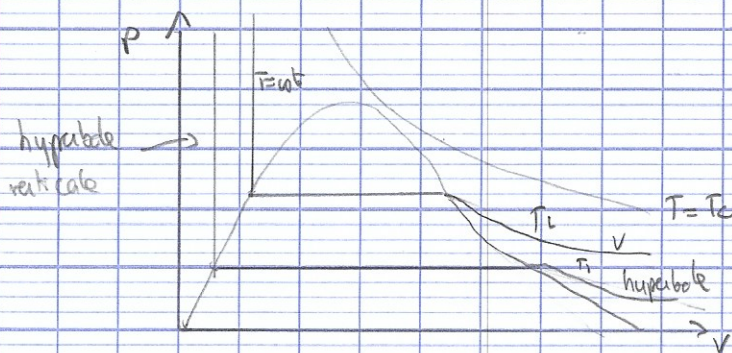
$T = T_{sat}(P)$ La T est égale à la T° de saturation à la press° courante

$$\text{ou } P = P_{sat}(T)$$

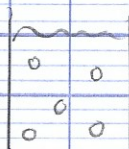
(inversement)

Mesure expérimentalement à $P = 1 \text{ atm}$, $T_{sat} = 373 \text{ K}$

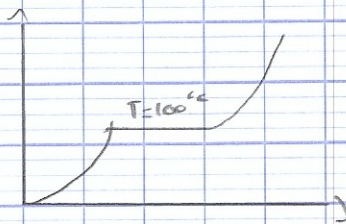
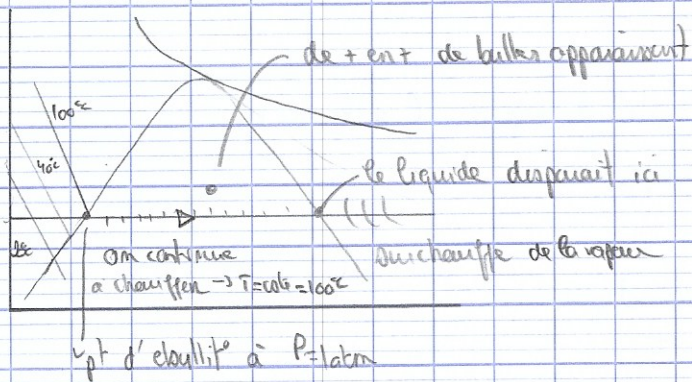
$T_{sat}(P)$ est une fct° croissante de P. Au dessus de $T = T_c = 647 \text{ K}$, elle n'est plus définie.



Représentat° de l'ébullit° à l'écote de ce diagramme

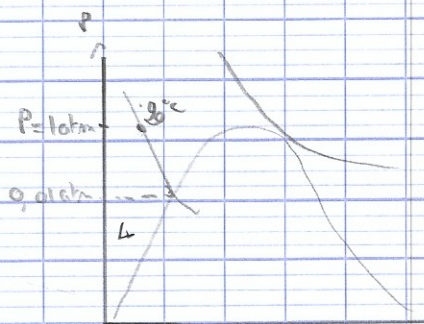
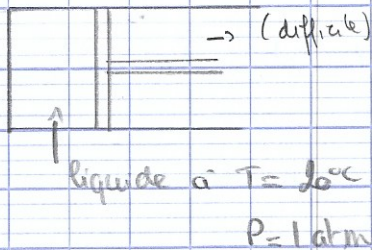


} flamme



Cavitat°

Ex



Pour la T de 20°C , $P_{\text{sat}}(T) \approx 0,01 \text{ atm}$

Le liquide n'est pas chauffé, c'est la pression de celui-ci qui est diminuée

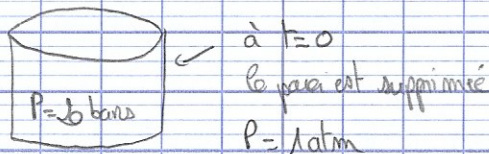
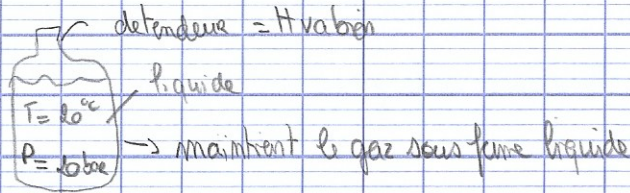
$P \downarrow$

Ex = $u \rightarrow$ (vitesse du fluide) poche vapeur = poche cavitat°

coupe d'une aube d'hélice

Très courant dans les turbopompes autour des hélices ...
 → la pompe peut tourner à vide

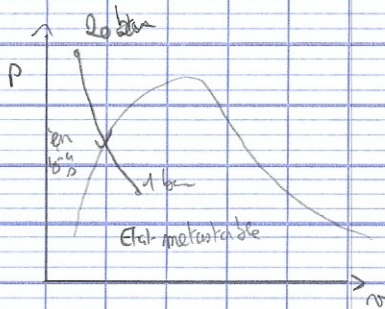
Rupture d'enveloppe de bombonne de gaz



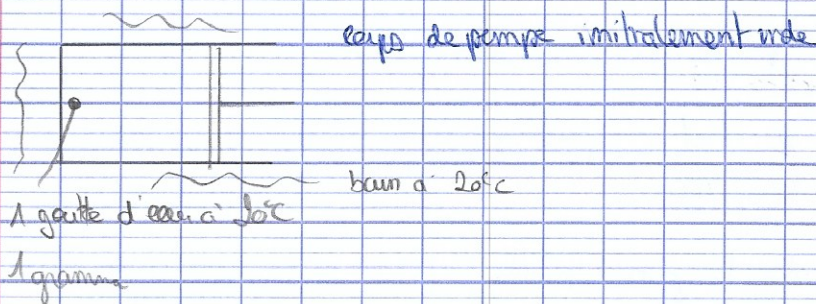
$C_p = 1000 \text{ m s}^{-1}$

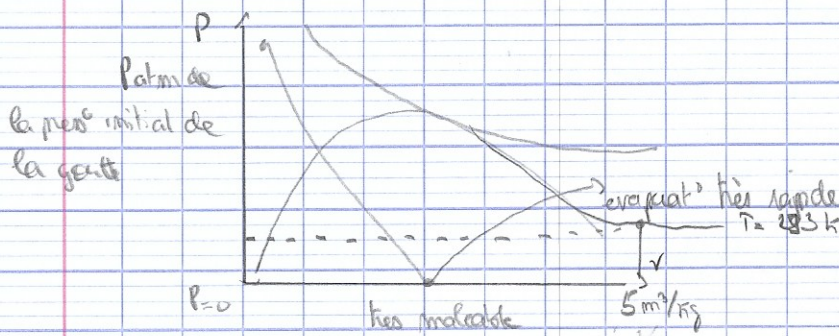
$\xi = \frac{R_{\text{bouteille}}}{c} = \frac{0,1 \text{ m}}{10^3} = 10^{-4}$

le liquide est donc à 1 atm



Exemple de transformation caractéristique





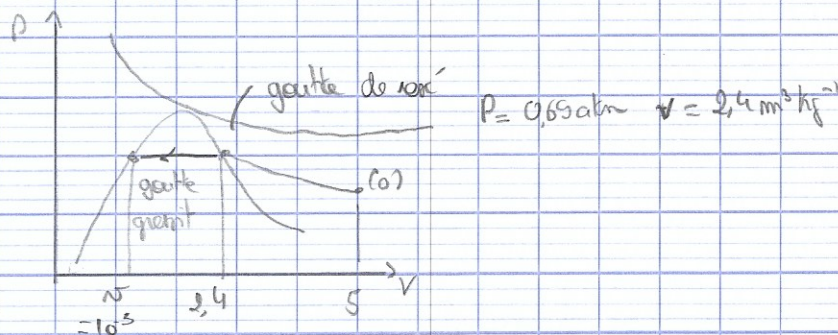
La vapeur remplit le volume de la pompe
Press° de la vapeur

$$PV = nRT \quad m = m \hat{V} \hat{n} = 10^{-3} \text{ kg} / 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

$$P = \frac{8,32 \times 293}{12 \times 5 \cdot 10^{-3}} = 0,33 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad V = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$N = \text{m}^3 \text{ kg}^{-1} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^{-3} \text{ kg}} = 5 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

A partir du pt "0" on comprime la vapeur.

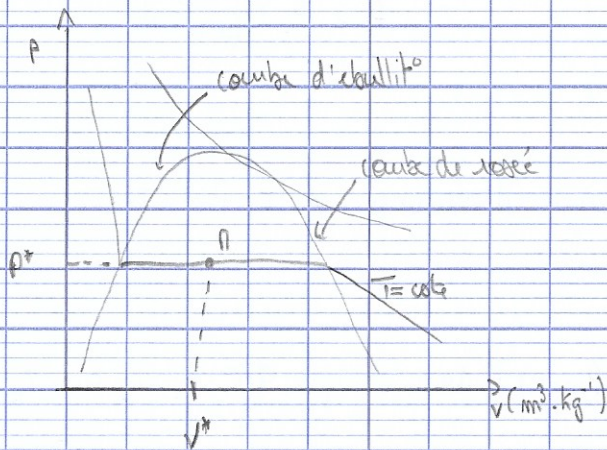


On poursuit alors la compress° qui s'effectue sans difficulté. La pression reste stable, mais la goutte gonfle

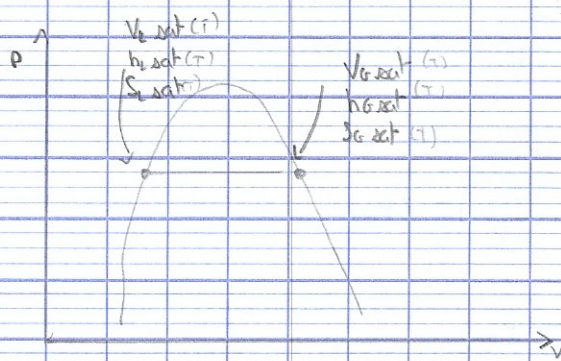
$$N_p = \frac{P}{P_0} = \frac{1}{1000} = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

On retrouve alors la goutte initiale
 Si on comprime encore, la press° ↑ brutalement

Calcul d'état d'un point à l'intérieur du dôme de saturation



Le mélange occupe un certain volume spécifique v^* ainsi que la pression P^*
 $T^* = T_{sat}(P^*)$



$v = 1/\rho = v(P, T)$

$h = h(P, T)$

$s = s(P, T)$

On peut toujours élargir n'importe quelle fct° (ou variable) d'état en fct° de 2 variables

Mais à l'intérieur du dôme de saturation

$\rightarrow P = P_{sat}(T)$ ou $T = T_{sat}(P)$

$v_{\text{mélange}} = v_{\text{sat}}(P)$ ou $v = v_{\text{sat}}(T)$

$h_{\text{mélange}} = h_{\text{sat}}(P)$ ou $h = h_{\text{sat}}(T)$

$s_{\text{mélange}} = s_{\text{sat}}(P)$ ou $s = s_{\text{sat}}(T)$

Même chose pour la variable G

Toutes ces fct° $h_{\text{sat}}(T)$ $h = P, v$ sont connues

$s_{\text{sat}}(T)$

$v_{\text{sat}}(T)$

On a pu trouver des lois d'états $P_L = P_L(p_L, T_L)$
 $P_G = P_G(p_G, T_G)$

$\left. \begin{array}{l} + T_L = T_G \\ + P_L = P_G \\ + p_L = p_G \end{array} \right\} \text{contrainte d'équilibre} \Rightarrow P = P_{\text{ext}}(T)$

On introduit $P = P_{\text{ext}}(T)$ dans chaque f_{ext}^0 h_L h_G ou v_L $v_G \rightarrow$ exprime de ces f_{ext}^0 a'etat

Ex - $P = (\gamma - 1) p_L - \delta P_{\text{atm}} = P(p, e)$
 $e = C_V T + \frac{P_{\text{atm}}}{\rho} = e(T, p)$

On cherche $P = P(p, T)$
 $P = (\gamma - 1) p \left[C_V T + \frac{P_{\text{atm}}}{\rho} \right] - \delta P_{\text{atm}}$

$P = (\gamma - 1) \rho C_V T - P_{\text{atm}}$

$\rho = \frac{P + P_{\text{atm}}}{(\gamma - 1) C_V T} = \frac{1}{v}$

$v_L = \frac{(\gamma - 1) C_V T}{(P + P_{\text{atm}})} \leftarrow$ on injecte $P = P_{\text{ext}}(T)$
 $v_L = v_L^{\text{ext}}(T)$

Idem h_L, δ_L

Calcul de l'état au pt n (composition?)

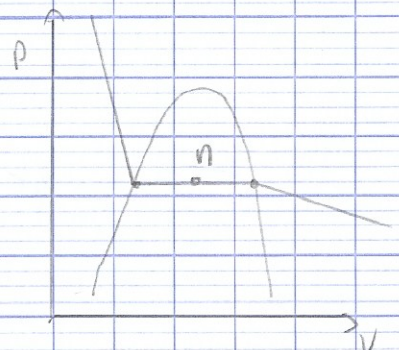
Etat



$N_{\text{total}} = N_L + N_G$

$V_{\text{total}} = V_L + V_G$

Attention $v_L^{\text{ext}} \neq v_L + v_G$



$$N_L = \frac{V_L}{n_L} \rightarrow V_L = N_L n_L$$

$$N_G = \frac{V_G}{n_G} \rightarrow V_G = N_G n_G$$

$$N_{\text{mélange}} = \frac{V_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} \Rightarrow V_{\text{tot}} = N_{\text{mélange}} \times n_{\text{tot}}$$

$$V_{\text{tot}} = V_L + V_G$$

$$N_{\text{mélange}} n_{\text{tot}} = N_L n_L + N_G n_G$$

Def = fraction molaire

$$Y_G = \frac{n_G}{n_T}$$

$$Y_L = \frac{n_L}{n_T}$$

$$n_{\text{total}} = n_L + n_G$$

$Y_G + Y_L = 1$ La somme des fractions molaires vaut toujours 1

$$V_{\text{mél}} = Y_L V_L + Y_G V_G$$

Avec les molalités précédentes,

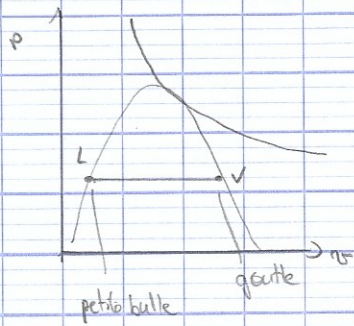
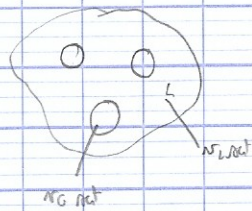
$$N^* = Y_L [N_{L, \text{sat}}(T) + (1 - Y_L) N_{G, \text{sat}}(T)]$$

$$N^* - N_{G, \text{sat}}(T) = Y_L [N_{L, \text{sat}}(T) - N_{G, \text{sat}}(T)]$$

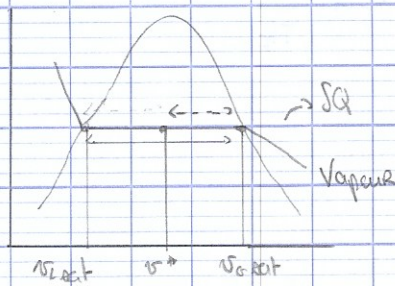
$$Y_L = \frac{N^* - N_{G, \text{sat}}(T)}{N_{L, \text{sat}}(T) - N_{G, \text{sat}}(T)}$$

$$Y_G = 1 - \frac{1}{2}$$

Composition molaire du mélange



Remarque



$$Y_L = \frac{r^* - r_{G, ext}}{r_{L, ext} - r_{G, ext}} = \text{Rapport des Longueurs}$$

Rapport volumique ?

$$n = n_L + n_G \rightarrow \lambda = \frac{n_L}{n} + \frac{n_G}{n}$$

$$V = V_L + V_G$$

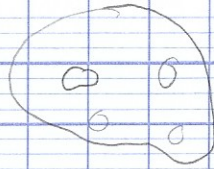
$$\lambda = Y_L + Y_G$$

$$\text{Ls } \lambda = \frac{V_L}{V} + \frac{V_G}{V}$$

$$\alpha_L = \frac{V_L}{V} = \text{fact volumique de liquide}$$

$$\alpha_G = \frac{V_G}{V}$$

$$\lambda = \alpha_L + \alpha_G$$



$$V_g = 50\% \quad V_L = 0,2V$$

$$\alpha_g = 0,2 \quad \alpha_L = 0,8$$

$$Y_g = \frac{n_g}{n}$$

$$n = n_g + n_L \quad \rho_g \approx 1 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_L \approx 1000 \text{ kg/m}^3$$

n_g petit et n_L grand
 Y_g " et Y_L "

$$\alpha_g = \frac{V_g}{V} = \frac{n_g \cdot 250}{V} = \frac{n_g}{\rho_g V}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_g \rho_g = \frac{n_g}{V} \\ \alpha_L \rho_L = \frac{n_L}{V} \end{array} \right. \Rightarrow \alpha_L \rho_L + \alpha_g \rho_g = \frac{n_g + n_L}{V} = \frac{n}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{v^*}$$

densité du mélange

$$p = \alpha_g \rho_g + \alpha_L \rho_L$$

$$1 = \underbrace{\alpha_g \rho_g}_p + \underbrace{\alpha_L \rho_L}_p \quad Y_g = \frac{\alpha_g \rho_g}{p} = \frac{\frac{V_g}{V} \cdot \frac{n_g}{V_g}}{\frac{n}{V}} = \frac{n_g}{n}$$

$$Y_k = \frac{\alpha_k \rho_k}{p} \quad \alpha_k = \frac{p Y_k}{\rho_k}$$

Connaissent Y_k et $p = 1/v$ et $\rho_k = \rho_k^{\text{sat}}(T)$

$$\rightarrow \alpha_k = \frac{p Y_k}{\rho_k^{\text{sat}}}$$

Energie ? On a toujours pour l'instant

$$V = V_G + V_L$$

$$n = n_G + n_L$$

$$E = E_G + E_L$$

ou

$$H = H_G + H_L$$

$H_G = n_G h_G$ ← enthalpie spécifique de gaz ($J \cdot kg^{-1}$)

$$H_L = n_L h_L$$

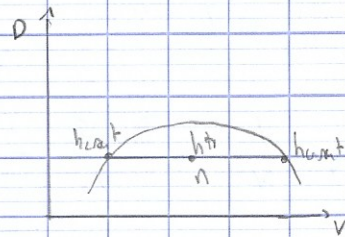
$$H = n h$$

$$H_G + H_L = H$$

$$n h = n_G h_G + n_L h_L$$

$$h = Y_G h_G + (1 - Y_G) h_L$$

$$h^* = Y_G h_{G, sat} + (1 - Y_G) h_{L, sat}$$



$$Y_G = \frac{h^* - h_{L, sat}}{h_{G, sat} - h_{L, sat}}$$



$$\Delta h_{\text{reaction}} = h_G - h_L$$

= $L_{\text{vap}}(T_{\text{sat}})$ chaleur latente de vaporisation

$$= 2,2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (eau liquide) à } P = 1 \text{ atm}$$

L_{vap} diminue avec P

$$Y_G = \frac{h^* - h_{L, sat}}{L_v(P)}$$

$L_v(P)$ ou $L_v(T)$

Remarque = On avait $Y_G = \frac{v_G^* - v_L}{v_G - v_L}$

$$w^s = Y_G w_G + Y_L w_L$$

$$= Y_G w_G + (1 - Y_G) w_L$$

$$Y_G = \frac{w^s - w_L}{w_G - w_L}$$

$$L_v = h_g - h_c = h_g(P) - h_c(P)$$

$$T_L = T_g = T \quad \begin{matrix} | \\ P = P_c(w_{g, \text{sat}}) \end{matrix} \quad \begin{matrix} | \\ w_{L, \text{sat}} \end{matrix}$$

$$w_L = w_L(T, P) = w_L^{\text{sat}}(P)$$

$$P = P(w_{L, \text{sat}})$$

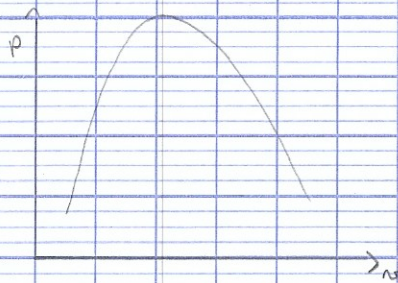
$$P = \rho R T \quad P = P_{\text{sat}}(T)$$

$$P_{\text{sat}} = \rho R T_{\text{sat}} \rightarrow \rho_{\text{sat}} = \frac{P_{\text{sat}}}{R T_{\text{sat}}}$$

$$L_v = h_g(w_{g, \text{sat}}) - h_c(w_{L, \text{sat}})$$

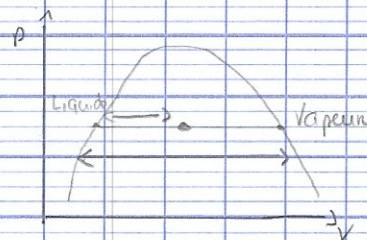
↳ 0 qd P approche p critique

↳ qd P ↓



$T_{\text{sat}}(P) \downarrow$ qd P ↓

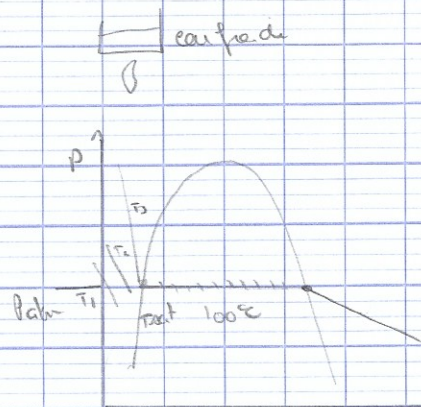
$$Y_G = \frac{h^* - h_{L, \text{sat}}}{L_v(P)}$$



$Y_G \rightarrow 0$ qd h^* s'approche de la courbe d'ébullit°

$Y_G \rightarrow 1$ qd h^* s'approche de la courbe de rosée

Si on veut évaporer totalement le liquide ($Y_G = 1$) il faudrait que $h^* = h_{c, \text{sat}}$, c'est ce qu'on appelle au liquide initialement saturé la qte L_v



$$\Delta Q = \int_{100}^{373} c_p dT = 3 \cdot 10^5 \text{ J/kg (chauffen jusqu'à } 100^\circ\text{C)}$$

On appelle enthalpie (à partir de ce pt) 10^6 J/kg

$$Y_v = \frac{10^6}{2.2 \cdot 10^6} \approx 0,5 \quad 50\% \text{ de vapeur en masse}$$

Si on chauffe un appareil $2,2 \cdot 10^6 \text{ J/kg} \rightarrow$ Enthalpie totale

Thème

Carb

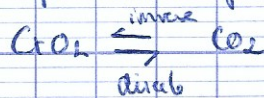
Chapitre 7: Element de Thermochimie



Energie dégagée?

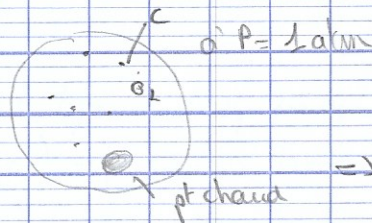
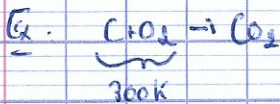
T° de flamme?

Compo du mélange?

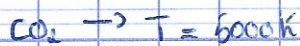


À l'éq, il y a toujours CO_2, C, O_2

↳ dépendent de T et P



⇒ combust° CO_2 presque totalement
(la stoechiométrie étant respectée initialement)



vib. mat° → rupture de liaison chimique



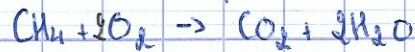
react° quasiment totale

Au température de flamme usuelles (1000-3000K) les 2 react° (direct et inverse) vont se produire.

→ Quelle est la fact° massique de CO_2, O_2, C à l'éq? (Y_{CO_2}, Y_{O_2}, Y_C)

1) Chaleur de réaction

Mélange réactif \rightarrow Produits



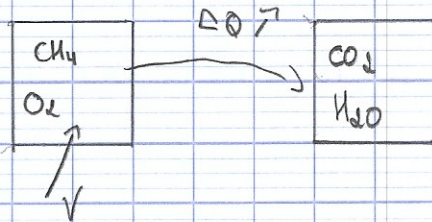
\hookrightarrow Réactifs équilibrés à stoechiométrie

Stoechiométrie ?

a) Nbre de H

b) " de C

Chaleur dégagée à volume constant



ΔQ est libérée par la réaction

ΔQ libérée \rightarrow ΔQ < 0 perdu pour le syst. therm. \rightarrow gagné par l'extérieur
Réactif exothermique (combustion)

absorbé \rightarrow ΔQ > 0 Réactif isothermique (changement de phase)

1^{er} bi : ΔE = ΔQ + ΔW

$$\Delta W = - \int_1^2 P dV$$

À V = cste ΔE = ΔQ l'énergie dégagée par la réaction = variation d'énergie interne

Réactif à P = cste

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q - P \Delta V$$

$$\Delta Q = \Delta E + P \Delta V$$

or $\Delta H = \Delta E + P \Delta V + V \Delta P^0$

Donc

ΔQ = ΔH l'énergie dégagée par la réaction est égale à la variation d'enthalpie

Déterminer la chaleur dégagée $\Leftrightarrow \Delta G$ si $V = \text{cte}$
 ΔH si $P = \text{cte}$

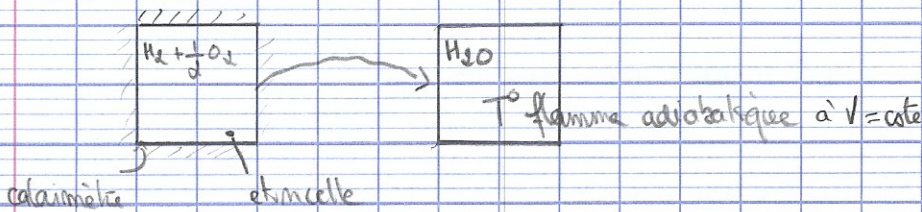
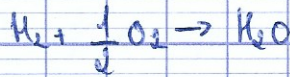
Combustion = Énergie de format°
 Enthalpie

Les énergies / enthalpie sont prises nulles pour les corps purs, ceux que l'on trouve naturellement.

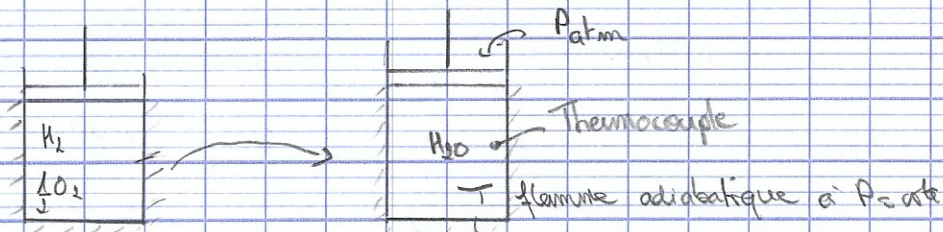
$$H_{H_2}^{298} = 0; H_{O_2}^{298} = 0; H_C^{298} = 0; H_{H_2O}^{298} = 0 \quad T^{\circ} \text{ ambiante}$$

H_2O n'est pas corps pur.

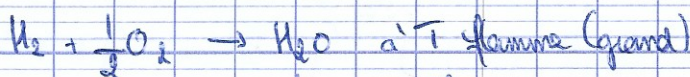
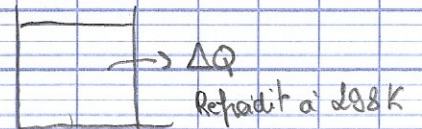
Comment détermine-t-on l'enthalpie de format° des autres molécules



Calorimètre si $P = \text{cte}$



T° flamme est mesurée



$$\int_{298}^{T^{\circ}} (pdT = \Delta Q = \Delta H \text{ (Refroidissement)}) \Leftrightarrow \int_{T^{\circ}}^{298} C_p dT$$

à 298K

Definition = Chaleur de react°



$$\begin{aligned} \Delta Q = \Delta H &= H_{\text{H}_2\text{O}}^{298} - \left(\frac{1}{2} H_{\text{O}_2}^{298} + H_{\text{H}_2}^{298} \right) \\ &= H_{\text{H}_2\text{O}}^{298} \\ &= - \int_{298}^{T_f} C_p dT \end{aligned}$$

La chaleur de refroidissement = énergie cédée à l'extérieur par la react°

On mesurant T flamme → On trouve les enthalpies de format° (les Cp ont été mesurés au préalable)

Les données sont tabulées pour tous les corps

Formule	Etat	H_{298}^{298} kJ/mol	S_{298}^{298} J/K/mol	C_p^{298} J/K/mol
C	s	0	5,7	8,5
CO ₂	g	-393,5	213,7	37,1
CH ₄	g	-74,8	186,2	35,3
H ₂	g	0	30,6	28,8
H ₂ O	g	-241,8	188,7	33,6

Exemple de calcul de T° de flamme adiabatique à P = cst°

$$\begin{aligned} \text{C} + \text{O}_2 &\rightarrow \text{CO}_2 \\ \Delta H = \Delta Q &= -393,5 - 0 - 0 = - \int_{T_f}^{298} C_p dT \quad C_p = a + bT + cT^2 + \dots \end{aligned}$$

$$H_{\text{up}} = C_p = \text{cte} \quad 393,5 \cdot 10^3 = 37,1 (T_f - 298)$$

$$T_f = \frac{393,5 \cdot 10^3}{37,1} + 298 \approx 10000 \text{ K}$$

or $T_f \approx 10000 \text{ K}$ à cause de la variation de $C_p(T)$

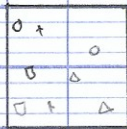
$C_p(T)$ est tabulé dans la littérature

Résumé :

$$E = E^{298} + \int_{298}^{T_f} C_v dT \rightarrow \text{constante très importante pour le calcul des énergies de react'}$$

$$H = H^{298} + \int_{298}^{T_f} C_p dT$$

1) Pression partielle



Soit un volume V contenant différentes espèces chimiques
La pression du mélange est P

Toutes les molécules se sont suffisamment collisionnées pour être à la même T°
 $T_1 = T_2 = \dots = T_N$

Def : La pression partielle du composant i est la pression qu'aurait ce fluide à la même T° , dans le même volume, s'il occupait l'ensemble du volume en étant seul

$$P_1 V = n_1 R T \quad P_2 V = n_2 R T \quad P_3 V = n_3 R T$$

La press^o du mélange P est donnée par la loi de Dalton
 $P \cdot V = n \hat{R} T$

$$P_2 V = m_2 \hat{R} T$$

$$P_1 V = m_1 \hat{R} T$$

$$P = \sum_{j=1}^N P_j \quad m = \sum_{j=1}^N m_j$$

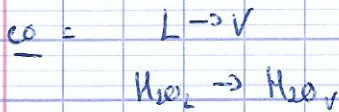
$$PV = m \hat{R} T$$

Conséquence =

$$\frac{P_i}{P} = \frac{m_i}{\sum m_j} = \text{fr}^{\circ} \text{ molaire} = x_j$$

3) Equilibre physique / équilibre de phase

Changement de phase

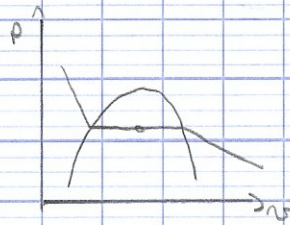


On cherche à déterminer la prop^o de vapeur dans un mélange L-V

À l'équilibre, $T_1 = T_2 = T$
 $P_1 = P_2 = P$

$$dG = VdP - SdT + \sum p_i dn_i$$

Comme $P = \text{cste}$ et $T = \text{cste}$



$$\text{À l'éq. } dG_{T,P} = 0 \Leftrightarrow \sum p_i dn_i = 0$$

$$p_L dn_L + p_V dn_V = 0$$

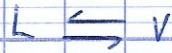
$$m = m_L + m_V$$

$$dn = dn_L + dn_V = 0 \text{ car le nombre de mole ne varie pas}$$

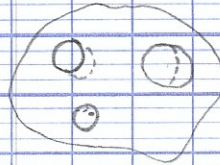
$$dn_L = -dn_V$$

$$(p_v - p_L) dn_v = 0$$

A l'éq. il y a en permanence des moles de L qui deviennent V et inversement :



$$\Rightarrow dn_v \neq 0$$



Ceci implique $p_v = p_L$ La condit° d'éq. thermo est vérifiée

4.) Equilibre chimique

On a maintenant une react° du type



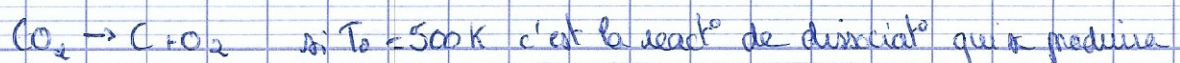
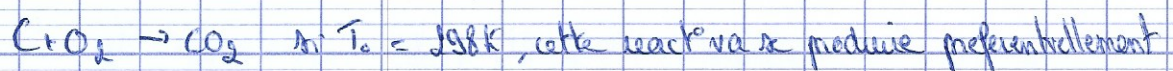
$\nu_1, \nu_2, \nu'_1, \nu'_2$ sont les coefficients stoechiométriques

A_1, A_2, \dots sont les reactifs

A'_1, A'_2, \dots " les produits de react°

On cherche la composition à l'éq., ce qui est \neq des coeffs stoechiométriques car il y a des react° en compétit°

Parfois, l'étude de la seule react° / directe suffit
| inverse



$298 < T < 500$? Concept°?

Comment savoir quelle react° est preponderante?

" trouver les propert° molaires du melange a l'eq?

On se place a T et P donnees

$$dG)_{T,P} = 0 = \sum \mu_i dn_i$$

Remarque = $dg = \frac{-dn_1}{\nu_1} = \frac{-dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_1'}{\nu_1'} = \frac{dn_2'}{\nu_2'}$

η = parametre d'avancement de la react°

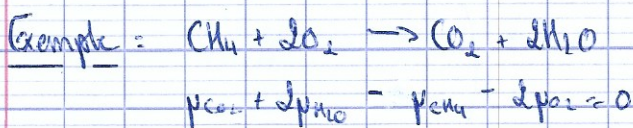
Si les coeffs. stoechio contenant le signe \ominus pour ceux qui disparaissent et \oplus pour ceux qui apparaissent

$$dg = \frac{dn_0}{\nu_0} \quad (\text{commodite})$$

La condit° d'eq devient : $\sum \mu_i dn_i = 0$

$$\sum \mu_i \nu_i dg = 0 \iff \sum \mu_i \nu_i = 0$$

↓
car $dg \neq 0$ les 2 react° se produisent



On va explorer cette condit° en trouvant les propert° du melange

Il nous faut d'abord determiner μ

Gibbs - Duhem $dp = \frac{V}{m} dP - \frac{S}{m} dT$

a' $T = \text{cte} \Rightarrow dp = \frac{V}{m} dP \quad PV = m \hat{v} T$

$$dp = \hat{R}T \frac{dp}{p} \quad \frac{V}{n} = \frac{\hat{R}T}{p}$$

$$\mu - \mu_0 = \hat{R}T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

$p_0 = p_0(T)$ en réalité

$$\mu = p_0(T) + \hat{R}T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{pour un GP}$$

Si on a un mélange de gaz

$$dp_i = \frac{V}{n_i} dp_i - \frac{S_i}{n_i} dT$$

$$\hookrightarrow p_i = p_{0i}(T) + \hat{R}T \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right)$$

Pour convenir, on choisit $p_{0i} = p_0$ une pression de référence
 $p_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

l'éq est caractérisé par:

$$\sum \nu_i p_i = 0$$

$$\sum \nu_i p_{0i} + \hat{R}T \sum \nu_i \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) = 0$$

$$\sum \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\nu_i} = \frac{-\sum \nu_i p_{0i}}{\hat{R}T} = \frac{-\Delta G^0}{\hat{R}T}$$

$$K = \frac{\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\nu_1} \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{\nu_2} \left(\frac{p_N}{p_0}\right)^{\nu_N}}{\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\nu_1} \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{\nu_2} \left(\frac{p_N}{p_0}\right)^{\nu_N}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{\hat{R}T}\right)$$

$K = \text{cte d'éq}$

Remarque

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{\hat{R}T}\right) \quad \Delta G_0 = \text{enthalpie libre de la react}^\circ$$

Cas limites

a) $\Delta G_0 \gg 1 \Rightarrow K \rightarrow 0$ La react^o dans le sens direct est impossible
 $\hookrightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \dots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' \dots$ impossible

b) Si $\Delta G_0 \ll 0 \Rightarrow K \gg 1$ La react^o est totalement déplacé à droite
ex $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ react^o presque totale
à 300 K

ΔG° est calculé à un état de ref. (souvent 298 K)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^{298} - T_{298} \Delta S^{298} - \Delta G^{+298}$$

Va t-elle se produire ? Il faut qu'il y ait un pt chaud

Si elle se produit elle sera déplacé à droite

Calcul des concentrat^o et : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

	CH_4	O_2	CO_2	H_2O
Etat init	1	2	0	0
Etat f	$1-\nu$	$2-2\nu$	ν	2ν

On cherche ν , le nb de mole de CO_2 ce qui permet de trouver tous les autres

$$P_{\text{CH}_4} V = \nu \hat{R} T$$

$$P_{\text{O}_2} V = 2\nu \hat{R} T$$

$$P_{\text{CO}_2} V = (1-\nu) \hat{R} T$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} V = 2(1-\nu) \hat{R} T$$

$$PV = (3-2\nu + 2\nu) \hat{R} T = (3+\nu) \hat{R} T$$

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P} = \frac{\nu}{3+\nu}$$

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P} = \frac{2\nu}{3+\nu}$$

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P} = \frac{1-\nu}{3+\nu}$$

$$\frac{P_{\text{O}_2}}{P} = \frac{2(1-\nu)}{3+\nu}$$

$$\frac{\left(\frac{P_0}{P}\right) \left(\frac{\nu}{1+\nu}\right)^1 \times \left(\frac{P_0}{P}\right)^2 \left(\frac{2\nu}{3+\nu}\right)^2}{\left(\frac{P_0}{P}\right) \left(\frac{1-\nu}{3+\nu}\right) \times \left(\frac{P_0}{P}\right)^2 \left(\frac{2(1-\nu)}{3+\nu}\right)^2} = \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{\hat{R}T}\right)$$

$$\left(\frac{\nu}{1-\nu}\right)^3 = \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{\hat{R}T}\right)$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 + T\Delta S_0$$

$$= \exp\left(\frac{-\Delta H_0}{\hat{R}T} - \frac{\Delta S_0}{\hat{R}}\right) \quad \text{Le campo } \nu \text{ dépend de } T \text{ et est calculable}$$