

Chapitre 1: Généralités sur les Σ thermo et leurs transformations

I) Notion de Σ thermo.

Σ = objet d'étude, défini avec préc[°] (enveloppe).

Def: Σ = matière dans une por[°] de l' Ω délimitée par une enveloppe fixant V .

Δ Enveloppe = fictif $\rightarrow e = 0$. Δ Ne pas confondre avec la paroi! (Elle peut avoir des gradients)

Σ homogènes: $GE = \text{fonc}^0$ continues des variables de $\mathbb{R}^3$, monophasiq.

Σ hétérogènes: polyphasiques. Ex: récipient d'eau en éq liq-vapeur.

Σ uniforme: $\emptyset \text{ grad}(T, P, n_i) + \Sigma \text{ homogène.}$

$$V_{\Omega} = V_{\Sigma} + V_{\text{ext}} \quad \rightarrow \quad dV_{\Sigma} + dV_{\text{ext}} = 0.$$

Σ fermé: $\emptyset$ d'échange de matière avec l'extérieur } de l'énergie peut être échangée.
 Σ ouvert: échange de matière avec l'extérieur

(Σ isolé: $\emptyset$ d'échanges).

Echanges d'énergies: - W
- Q (Σ diabatiques/adiabatiq.)

$W > 0 \rightarrow \Sigma \text{ reçoit}$
 $W < 0 \rightarrow \Sigma \text{ cède}$

IDE M pour Q .

$\Delta m = m(t_{\text{final}}) - m(t_{\text{initial}}) \rightarrow \text{Si } \Delta m > 0 \rightarrow \Sigma \text{ reçoit.}$

II) État d'un Σ .

Def: Ensemble des observables du Σ à t .



W et Q ne sont pas des observables !!!

III) Grandeur d'état.

Def: Observable ou fct des observables. (T, P, V sont des GE).

Prop: La varia^o d'une GE (notée X) ne dépend pas du chemin suivi.

GE $\begin{cases} \text{variables d'état : GE indépendantes (VE)} & \hookrightarrow W \text{ et } Q \text{ dépendent du chemin suivi} \\ \text{fonctions d'état : GE calculables via variables d'état. (FE)} \end{cases}$

GE extensive = $\propto n$ (dans une phase). Ex: n, m, V

GE intensive = indépendante de n (dans une phase). Ex: V_m, T, P .

$$\frac{GE_{ext}}{GE_{ext}} = GE_{int}$$

GE ext sont additives! Δ GE int ne le sont pas.

GE ext conservative $\Leftrightarrow$ GE ext constante (à l'échelle de N) Ex: V, m, E .

IV) Transforma^o thermo et équilibre thermo.

Def: Σ = équilibre thermo si uniforme.

Causes d'irréversibilité: transfert de chaleur, réac^o chimiq., frottem^{ts} mécaniq. et visqueux ds 1 fluide, dégrad^o d' W en Q , diffusion de la matière.

Instable si on obtient un nouvel état d'éq après varia^o infinitésimale d'VE.
Stable si Σ revient vers son Eeq initial.

Equilibre thermique: $T_\Sigma = T_{\text{environn}^{te}}$. Idem pour Equilibre mécanique (P)

régime permanent: VE n'évoluent plus en fonc^o de t . (Σ pas forcément à l'éq.)
transitoire: VE évoluent.

Transforma^o quasi-statique: $\vec{v} = \vec{cste}$ (appli^o de NL 1). $\rightarrow \Sigma F_{ext} = 0$

Transforma^o réversible = quasi-statique avec tout les états intermédiaires = éq thermo.
 ϕ frottements + $E_{\text{mole}} \text{ conservée} \rightarrow$ transferts d'E inversés: $W_{1 \rightarrow 2} = -W_{2 \rightarrow 1}$ $Q_{1 \rightarrow 2} = -Q_{2 \rightarrow 1}$

$\rightarrow$ réversible si les frottements sont négligés

Chapitre 2: Température et pression

I) EdE et GP

$$EdE = f(T, P, V_m) = 0.$$

$$EdE \text{ des GP} = PV - NRT = 0.$$

Hypothèses du modèle GP : - Molécules = ponctuelles $\rightarrow V=0$. $\rightarrow \emptyset$ collisions
- $\emptyset$ d'interactions entre les molécules.

$\Rightarrow$ Une molécule de GP occupe seule le V mis à sa disposition (comportement).

Vraie sous faible P . ($P < 5 \text{ bar}$).

Isotherme : courbe tracée à T donnée.

II) Température

Echelle Celsius : $\theta_{\text{fusion}}^{\circ} = 0$ et $\theta_{\text{ebull}}^{\circ} = 100$. $^{\circ} \rightarrow P \text{ normale}$.
 $\hookrightarrow \text{eq L/S}$ $\hookrightarrow \text{eq L/G}$

Echelle de température absolue : $A = \lim_{P \rightarrow 0} PV_m$

On impose $A(T) = kT$.

Δ $\emptyset$ degré pour les températures absolues.

Température = mesure du degré d'agitation thermique des molécules.

II) Pression

$$P = \frac{F}{S} \quad \text{En un point } M : P(M) = \frac{dF}{dS} \quad \text{Rang : } F_{\text{tot}} = \iint_S P(M) dS$$

Fluide = liq ou gaz : susceptibles de s'écouler sous l'effet d'une force (in très petite)

Fluide en eq = pas d'écoulement !

PFD de la statiq des fluides.

$$- \rho g = \frac{dP}{dz}$$

P ne dépend ni de x ni de y : $\frac{\partial P}{\partial x} = 0$ et $\frac{\partial P}{\partial y} = 0$.

$$\text{et } \frac{\partial P}{\partial z} = -\rho g. \Rightarrow \rho \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial P / \partial x \\ \partial P / \partial y \\ \partial P / \partial z \end{pmatrix}$$

$$\vec{\text{grad}} P = \rho \vec{g}$$

Liq incompressible : ρ ne dépend pas de P.

$P(z) = P^0 + \rho g z$ avec en $z=0 \rightarrow \text{atm.}$ et axe des z vers le bas.

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

Modèle de l'atmosphère isotherme

$$P(z) = P^0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)$$

Poussée d'Archimède : Résultante des forces de pression qui s'appliquent sur un solide immergé dans un fluide.

Chapitre 3: Intro au concept d'énergie et rappels de mécanique classique

I) Énergie cinétique

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

→ pt matériel (= solide dont le mvmt est assimilable à son ctre de gravité).

Pour un Σ pts en mvmt: $E_{c, \text{tot}} = \sum_{i=1}^N E_{c, i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$

$$E_{c, \text{tot}} = E_{c, \text{macro}} + E_{c, \text{micro}} = \frac{1}{2} m V^2 + E_{c, \text{micro}} \quad (-) E_c \text{ d'agita}^\circ \text{ des molécules.}$$

$\neq E_{c, \text{tot}} - E_{c, \text{macro}} = E_c$ que le Σ n'utilise pas pour avancer.

II) Travail d'une force = énergie = Joule ($1J = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = [F][L] \rightarrow m$)

Si $\vec{F} = \text{cte}$ + s'appliquant à un Σ qui parcourt AB: $W_{\vec{F}}^{A \rightarrow B} = \vec{F} \cdot \vec{AB} = \|\vec{F}\| \|\vec{AB}\| \cos(\vec{F}, \vec{AB})$

Si $\vec{F} \neq \text{cte}$, déplacement élémentaire de $\vec{F}$: $d\vec{l}$: $\delta W_{\vec{F}} = \vec{F} \cdot d\vec{l}$

→ Sur un trajet AB, on a $W_{\text{tot}} = \int_{AB} \delta W$ ($\Sigma \delta W$ sur AB).

Puissance de $\vec{F}$: $\dot{W} = \frac{\delta W}{dt}$ (unité: $W = J \cdot s^{-1}$)

III) Énergie potentielle.

$\vec{F}_{\text{cons}}$: $W_{\vec{F}}^{A \rightarrow B} = -W_{\vec{F}}^{B \rightarrow A}$ (valeur du travail de la force $\vec{F}$ indépendante de AB).

→ s'appliquent en chaque pt d' Σ .

$\vec{F}_{\text{non cons}}$ → s'appliquent aux pts de contact.

$$\delta W_{\vec{F}_{\text{cons}}} = \vec{F}_{\text{cons}} \cdot d\vec{l}$$

→ s'appliquent à tous les pts du Σ et dépendent ! m^t des coordonnées (x, y, z)

→ fct potentielle $E_p(x, y, z)$ tq: $dE_p = -\delta W_{\vec{F}_{\text{cons}}} = -\vec{F}_{\text{cons}} \cdot d\vec{l} \Leftrightarrow \vec{F}_{\text{cons}} = -\vec{\text{grad}} E_p$

Important: un Σ soumis à des $\vec{F}_{\text{cons}}$ conserve son $E_{m, \text{tot}}$!

E_p d'un Σ de pts matériels: 1 pt soumis à 2 forces: intérieures et extérieures

Des les forces ext., $\exists \vec{F}_{ext, cons}$ qui permettent de définir $E_{p, ext}$: $dE_{p, ext} = -\delta W_{\vec{F}_{ext, cons}}$.
Idem pour les forces int.

$$D'où E_{p, tot} = E_{p, int} + E_{p, ext}$$

IV) Lois de la mécanique.

1 pt matériel

(δ forces intérieures car pt matériel)

$$PFD \rightarrow \Sigma \vec{F}_{ext} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

$$TEC \rightarrow \Sigma W_{\vec{F}_{ext}} = \Delta E_c$$

$$TEM \rightarrow \Delta E_m = \Delta E_c + \Delta E_p.$$

$$= \Sigma W_{\vec{F}_{ext}} - \Sigma W_{\vec{F}_{ext, cons}}$$

$$= \Sigma W_{\vec{F}_{ext, non cons}}$$

Rmq: E_m = tte l'énergie des Σ mécas = $E_c + E_p$

Σ pts matériels

$$PFD \rightarrow \Sigma \vec{F}_{ext} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (\vec{F}_{int} \text{ interviennent pas})$$

$$TEC \rightarrow \Sigma W_{\text{toutes les forces}} = \Sigma W_{\vec{F}_{ext}} + \Sigma W_{\vec{F}_{int}} = \Delta E_c$$

$$TEM \rightarrow \Delta E_{m, tot} = \Delta E_{c, tot} + \Delta E_{p, tot}.$$

$$= \Sigma W_{\text{toutes les } \vec{F}_{non cons}}$$

$$= \Sigma W_{\vec{F}_{ext, non cons}} + \Sigma W_{\vec{F}_{int, non cons}}$$

Chapitre 4 : Premier principe de la thermo.

I) Énoncé du 1^{er} principe en SF.

L'énergie totale est une GE qui se conserve à l'échelle de l' Ω . On ne peut ni la créer, ni la détruire!

$$\Delta E = W_R + Q_R.$$

W_R = travail des F_{ext}^{NC} échangé l'c Σ et ext.
 Q_R = qte de chaleur échangée l'c Σ et ext.

$$\text{Energie totale} = E_{macro} + E_{micro} = E_m + U = E_{macro} + E_{p ext} + E_{micro} + E_{p int}.$$

$$\Rightarrow dE = \delta W_R + \delta Q_R.$$

Si Σ immobile et $z=0$, on a $dU = \delta W_R + \delta Q_R$.

Travail d'une force pressante : $\delta W_{FP} = -P_{ext} dV_{syst}$ $\rightarrow$ varia^o de V dans système
 $P_{ext} \neq P_{syst}$.
 P_{ext} : pres^o qui s'appl^q sur envelopp.

Premier principe sur un cycle : $-\Delta E_{cyl} = 0$.
 $-\sum W_R + \sum Q_R = 0$.

II) Premier principe en RP.

$\hookrightarrow$ Rappel : toutes les GE n'évoluent plus dans le tps.

$$\Delta E = 0 \Leftrightarrow W_R + Q_R = 0.$$

$$\dot{W} = \frac{dW}{dt} \rightarrow \text{puissance méca.} \quad \dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \rightarrow \text{puissance thermiq.}$$

$$\text{Si } \delta W_R + \delta Q_R = 0 \Rightarrow \dot{W}_R + \dot{Q}_R = 0.$$

III) Transf. isobare et déf de H .

Σ qui subit une transf. isobare ($\rightarrow \forall t, P_{ext} = \text{cte} = P_0$).
 $\rightarrow$ les seules forces NC auxquelles le Σ est soumis st les FP. $\rightarrow$ Transf. réversible (QS + 0 frottem^t)
 $\rightarrow P_{ext} = P_0 = P_{\Sigma}$.

$$\Rightarrow \text{1^{er} principe : } dE = \delta W_R + \delta Q_R.$$

$$\hookrightarrow \delta W_{FP} = -P_{ext} dV_{syst} = -P_{\Sigma} dV_{\Sigma} = -d(P_{\Sigma} V_{\Sigma})$$

$$dE_{\Sigma} = -d(P_{\Sigma} + V_{\Sigma}) + \delta Q_R.$$

$$dE_m + dU_{\Sigma} + d(P_{\Sigma} + V_{\Sigma}) = \delta Q_R \implies dE_m + \underbrace{d(U_{\Sigma} + P_{\Sigma} + V_{\Sigma})}_{dH \text{ (en J)}} = \delta Q_R.$$

$$\text{Enthalpie}_{\Sigma} = FE \Leftrightarrow H_{\Sigma} = U_{\Sigma} + P_{\Sigma} V_{\Sigma}.$$

$$\text{Si } \Sigma \text{ immobile, } dE_m = 0 \Leftrightarrow dH = \delta Q_R.$$

IV) Capacités calorifiques.

Volume constant

$$\text{Définition générale: } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \rightarrow \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Capacité calorifique molaire:

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_{V_m} \rightarrow \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Capacité calorifique massique:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \rightarrow \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Pression constante

$$\text{Définition générale: } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \rightarrow \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Capacité calorifique molaire:

$$C_{P,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P \rightarrow \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Capacité calorifique massique:

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \rightarrow \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Tous les EE d'un corps pur en SF peuvent s'écrire en fct de 2 VE indépendantes (corps pur mono-variant).

Différentielles de H (avec T et P $\Rightarrow H(T, P)$)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP.$$

$$= C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP. = 0 \text{ Si transf. isobare. } \Delta H \text{ est calculable si } C_P \text{ est connue}$$

$$\rightarrow \Delta H = \int C_P dT \Leftrightarrow Q_R = \int C_P dT = C_P \Delta T \text{ si } C_P \text{ est cste.}$$

$$(= m c_P \Delta T \text{ si on connaît } c_P)$$

Différentielle de U en variables (T, V) ($\rightarrow U(T, V)$)

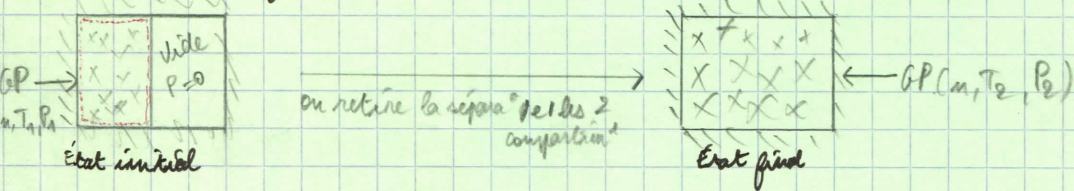
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$= C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \rightarrow = 0 \text{ si transf. isochore et } \Sigma \text{ immobile (dE = dU)}$$

$$\rightarrow dU = C_V dT \Leftrightarrow Q_R = C_V \Delta T. (= m c_V \Delta T \text{ si } c_V \text{ connu})$$

(Rappel: $dU = \delta Q_R$ si Σ immobile).

Défente de Joule - Gay-Lussac :



Fait expérimental : $T = \text{cte.}$ Hypothèse : Σ adiabatique.

$\rightarrow$ Appliquons le 1^{er} principe au Σ : { gaz contenu à gauche } NB: Σ immobile ($\Delta E = \Delta U$)

$$\text{On a : } \Delta U_{\text{gaz}} = \delta W_R + \delta Q_R = 0 \text{ car adiabatique.}$$

$$= 0 + 0. \quad \delta W_R = 0 \text{ car la pression à droite } = 0. P_{\text{ext}} = P_{\text{gauche}} = 0.$$

$$dU = 0. \Leftrightarrow C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0.$$

$0 \text{ car } dT = 0. \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \text{ (obligatoire).}$

Cel : Pour un GP: $dU = C_V dT. \rightarrow$ TOUJOURS VRAI (quelle que soit la transformation)

1^{ère} loi de Joule : l'énergie interne d'un GP ou SF ne dépend q de T .

$$\rightarrow dU = C_V dT \quad \text{Avec } H = U + PV \text{ (déf!), on a :}$$

$$dH = dU + d(nRT)$$

$$= C_V dT + nR dT = (C_V + nR) dT$$

H ne dépend que de T, donc

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT} = C_v + nR. \rightarrow 2^{\text{ème}} \text{ loi de JOULE.}$$

Relation de Mayer : $C_p - C_v = nR$.

Coef. isentropique γ : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Pour un GP, C_p et C_v s'expriment en fct de γ .

$$\begin{cases} \gamma = \frac{C_p}{C_v} \\ C_p - C_v = nR \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} C_p = \gamma C_v \\ \gamma C_v - C_v = nR \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} C_p = \gamma C_v \\ C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \rightarrow C_{p,m} = \frac{C_p}{n} \\ C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \rightarrow C_{v,m} = \frac{C_v}{n} \end{cases}$$

Loi de Laplace :

⚠ HYPOTHÈSES À VÉRIFIER D'ABORD!

Hypothèses : - GP

- γ cst

- SF

- transf. adiabatique + réversible.

$$PV^\gamma = \text{cste.} \quad (\text{en variables } P \text{ et } V). \quad \text{Ex : Transf. } 1 \rightarrow 2 \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

Variables T et V.

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (n = \text{cste}).$$

$$nRT \frac{V^\gamma}{V} = \text{cste.}$$

$$TV^{\gamma-1} = \boxed{\frac{\text{cste}}{nR}} = \text{cste!}$$

Variables T et P (en repart de la loi)

$$V = \frac{nRT}{P} \Leftrightarrow P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{cste}$$

$$P \frac{(nRT)^\gamma}{P^\gamma} = \text{cste}$$

$$P^{1-\gamma} T^\gamma (nR)^\gamma = \text{cste.}$$

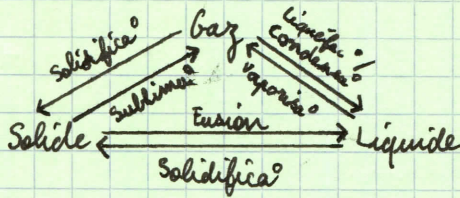
$$P^{1-\gamma} T^\gamma = \boxed{\frac{\text{cste}}{(nR)^\gamma}} = \text{cste!}$$

Transitions de phases d'un corps pur

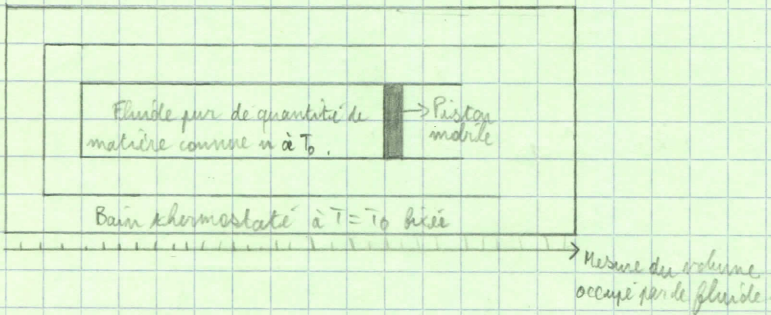
⚠ Trêche insuffisante!

Voir poly pour le reste!

Voc des changements d'état :



Mesure d'une isotherme LV :



On déplace le piston de telle sorte que le fluide occupe un volume V^* (lié au volume molaire)
 On relâche la pression.
 On trace le diagramme de la pression en fonction du volume molaire (ou massique).

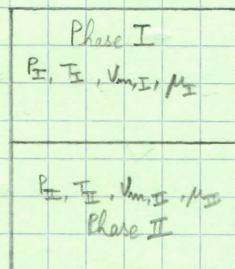
Rmq: On peut tracer plusieurs isothermes sur un même diagramme.

La courbe se stabilise : on est à l'ELV.

On obtient une surface qui correspond à l'ELV de la cas où plusieurs isothermes et après cond.

Conditions d'équilibre 1 et 2 phases:

- Ø d'échange de Q de la Σ (équilibre thermique)
 $\rightarrow T$ uniforme!
- Ø d'échange de W volumique (équilibre mécanique)
 $\rightarrow P$ uniforme!
- Ø d'échange de matière (équilibre diffusionnel).
 $\rightarrow$ potentiel chimique uniforme



Relation d'équilibre $\mu_I(T_I, P) = \mu_{II}(T_I, P)$

Interpréta: Les variables T et P sont liées par la rela^o d'éq. On déduit P si T est fixe!
 $\rightarrow \exists$ une seule et unique pression d'équilibre $P =$ pression de vapeur saturante
 $\hookrightarrow$ pression mesurée quand Σ est à l'éq.

Idem pour le chauffage isobare: $\exists$ une seule et unig T en ELV = température d'ébulli^o.
 $\Rightarrow$ Le changement d'état se fait à cette température!

Proportions de phases:

$$\left. \begin{array}{l} P, T, V \\ m_L, m_G \\ P, T, V_L \\ m_L, m_G \end{array} \right\} \begin{array}{l} P = P^{sat}(T) \\ T = T_{eb}(P) \\ m = m_L + m_G \end{array}$$

Molaires

Massiques

Volumiques

Phase vapeur: $x = \frac{m_G}{m} = \frac{m_G}{m_L + m_G}$

$\bar{x} = \frac{m_G}{m_L + m_G}$

$\hat{x} = \frac{V_G}{V_G + V_L}$

Phase liquide: $x_{Lq} = 1 - x$

$\bar{x}_{Lq} = 1 - \bar{x}$

$1 - \hat{x} = \frac{V_L}{V}$

Rmqs: $x = \bar{x}$ MAIS $\hat{x} \neq (x, \bar{x})$!!!

Règle des phases de Gibbs. Ex: Chauffage isobare de T_0 à $T_{eb}(P)$.

$P = P^0; T_0; V_0$
 $n \text{ (mol)} \quad V_{m,0} = \frac{V_0}{n}$

$P, T_{eb}; V_G; m_G$
 $V_{m,G} = \frac{V_G}{m_G}$

 $P, T_{eb}; V_L; m_L$
 $V_{m,L} = \frac{V_L}{m_L}$

$\left. \begin{array}{l} P = P^0 \\ T_{eb}(P) \\ m = m_L + m_G \\ V = V_L + V_G \quad (V_m = \frac{V}{n}) \\ x = \frac{m_G}{m} \end{array} \right\}$

GE ext: $V_0, V, m, m_L, m_G, V_L, V_G, \dots$

Vint globales: $V_m, T_{eb}, P, x, \dots$

GE int: $V_{m,0}, V_m, T_{eb}, T_0, P$

Vint des phases: $V_{m,G}, V_{m,L}, T_{eb}, P, \dots$

Variance = nbre de variables intensives des phases indépendantes minimum à fixer pour caractériser complètement l'état interne des phases du Σ . $\hookrightarrow$ on ne mentionne pas les globales!!

$\nu = c + 2 \Rightarrow \phi \rightarrow$ nbre de phases de Σ
 $\hookrightarrow$ nbre de constituants de Σ

Ex: Corps pur en ELV, $\nu = 1 + 2 - 2 = 1$.

(En fixant P , on fixe $T, V_{m,L}, V_{m,G}, H_{m,L}, H_{m,G}, S_{m,L}, S_{m,G}, \dots$)

Variance du point triple $= 0$. ($\hookrightarrow$ unig valeur de P, T, V_m etc...)

Variance d'un domaine monophasiq $= 2$ ($\hookrightarrow$ il faut fixer 2 variables intensives).

Sur le diagramme (P, T) :
 $\nu = 0 \rightarrow$ point
 $\nu = 1 \rightarrow$ ligne
 $\nu = 2 \rightarrow$ surface.

Règle des leviers: utilisée pour déterminer les propor' de phases.

Voir graphique p 24 :
$$sc = \frac{V_{m, \text{liq}} - V_{m, \text{liq}}^{\text{sat}}}{V_{m, \text{gaz}}^{\text{sat}} - V_{m, \text{liq}}^{\text{sat}}}$$

Volume global $V = V_L + V_G$ $V = V_m \times n$ $V_L = V_m^{sat, liq} \times n_L$ $V_G = V_m^{sat, gaz} \times n_G$.

$$\rightarrow m \times V_m = m_l \times V_m^{\text{sat}}_{\text{liq}} + m_g \times V_m^{\text{sat}}_{\text{gaz}} \Leftrightarrow V_m = (1-x) V_m^{\text{sat}}_{\text{liq}} + x V_m^{\text{sat}}_{\text{gaz}}$$

$$N.B: x = \frac{n_g}{n} \quad \Leftrightarrow x = \frac{V_{m, \text{liq}} - V_{m, \text{liq}}^{\text{sat}}}{V_{m, \text{gas}}^{\text{sat}} - V_{m, \text{liq}}^{\text{sat}}}$$

Rmq: Règle des Leviérs applicable sur H, S, G, C et...

Point critique : point terminal du diagramme de phases ELV.

- phases L et V identiques en tout point : $V_{m, \text{liq}}^{\text{sat}}(T_c) = V_{m, \text{gaz}}^{\text{sat}}(T_c)$.
- point d'inflexion à tan horizontale sur l'isotherme critique ds le plan (P, V_m)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v_m}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_m^2}\right)_T = 0. \quad \text{SPÉCIFICATIONS CRITIQUES.}$$

Grandeur molaire de vaporisation: $\Delta_{\text{vap}} x_m(T) = x_{m,\text{gaz}}^{\text{sat}}(T) - x_{m,\text{liq}}^{\text{sat}}$

massique: $\Delta_{\text{vap}} x_m(T) = x_{m,\text{gaz}}^{\text{sat}}(T) - x_{m,\text{liq}}^{\text{sat}}$

Au pt critique : $\Delta_{\text{vap}} \kappa_m(T_c) \rightarrow 0$.

Il raisonnement pour Δ_{gas} , Δ_{sub}

Ex : Estima^o de $\Delta_{vap} V_m(T)$ avec $T \ll T_c$ et $P < 5 \text{ bar}$:

$$\Delta_{\text{vap}} V_m(T) = V_{m, \text{gas}}^{\text{sat}}(T) - V_{m, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)$$

On a dans ce cas: $V_{m, \text{gaz}}^{\text{sat}}(T) \gg V_{m, \text{liq}}^{\text{sat}}(T)$ et $V_{m, \text{gaz}}^{\text{sat}} \simeq \frac{RT}{p^{\text{sat}}(T)} \Leftrightarrow \Delta_{\text{vap}} V_m(T) \simeq \frac{RT}{p^{\text{sat}}(T)}$

Rela° de Chapeyron : 2 HYPOTHÈSES : - $T \ll T_c$
 $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \ll \rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$

- $p^{ext} < 5 \text{ bar}$ $\rightarrow$ phase vapeur parfaite.

$$\text{On a } \frac{dP^{\text{sat}}}{dT}(T) = \frac{\Delta_{\text{vap}} S_m(T)}{\Delta_{\text{vap}} V_m(T)} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m(T)}{T \cdot \Delta_{\text{vap}} V_m(T)}$$

Hypothèses $T \ll T_c$ permet de dire que: $\Delta_{\text{vap}} H_m(T) \approx \text{cte.}$
 $\Delta_{\text{vap}} V_m(T) \approx V_{m,\text{gaz}}^{\text{sat}}(T)$

$$\text{Hypothèse GP: } V_{m,\text{gaz}}^{\text{sat}} = \frac{RT}{p^{\text{sat}}(T)}$$

On a donc l'° de Clapeyron:

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} \approx \frac{p^{\text{sat}}(T) \cdot \Delta_{\text{vap}} H_m(T)}{RT^2}$$

$$\rightarrow \text{Sépara}^\circ \text{ des variables: } \frac{dP^{\text{sat}}}{p^{\text{sat}}(T)} = \frac{dT \cdot \Delta_{\text{vap}} H_m(T)}{RT^2}$$

$$\rightarrow \text{on intègre: } \ln[p^{\text{sat}}(T)] = A - \frac{B}{T} \quad \text{avec } B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m(T)}{R} \approx \text{cte.}$$

$$A = \text{cte}$$

On a ainsi $\ln p^{\text{sat}} = \text{fct affine de } \frac{1}{T}$. On peut déterminer A et B en trouvant deux couples de valeurs $(T, p^{\text{sat}}(T))$.

Le second principe de la thermodynamique.

Rappel: Le premier principe autorise tous les transf. qui satisfont la conservaⁿ de E.

Problème: cas des transf. irréversibles (pendule amorti, détente de Joule (bag-Lussac)).

Foncⁿ entropie: entropie = extensité de la chaleur
(température = intensité de la chaleur).

Def de la variaⁿ d'entropie dans le cas d'un SF avec T uniforme δQ reçue.

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

S en J.K⁻¹.

→ δ grad T !!! → δ irréversibilité

Thermostat: Σ idéal pouvant échanger de la chaleur sans faire varier sa température.

Second Principe: $\exists$ 1GE, ext non cons, appelée entropie (S) tq la variation d'entropie d'un SF résulte de 2 contribⁿ.

$$dS = \delta S_R + \delta S_C$$

$$\delta S_R = \frac{\delta Q_R}{T_{\text{env}}}$$

δS_R = entropie échangée le Σ et milieu extérieur (J.K⁻¹).

T_{env} = température de l'enveloppe du Σ .

δS_C = entropie créée à l'intérieur du Σ .

Écriture intégrale: $\Delta S = \int \frac{\delta Q_R}{T_{\text{env}}} + S_C$

$S_C = 0$ si réversible $\rightarrow dS = \frac{\delta Q_R}{T_{\text{env}}} + 0$. ($\Leftrightarrow \delta Q_R = dS \cdot T_{\text{env}}$)
 $S_C > 0$ si irréversible. $\rightarrow dS = \frac{\delta Q_R}{T_{\text{env}}} + \delta S_C$ ($\Leftrightarrow \delta Q_R = T_{\text{env}}(dS - \delta S_C)$).

Cas particuliers:

Σ adiabatique ($\Rightarrow dS = \delta S_C$)
 $\rightarrow \delta Q_R = 0$

Σ diabatique recevant $+|Q_R|$ ($S^{\uparrow} > 0$)
(cédant $-|Q_R|$) ($S^{\downarrow} < 0$)

RP: $\Delta(GE) = 0 \Leftrightarrow \Delta S = \Delta U = 0$.

$$dS = \frac{(-1\delta Q_R)}{T_{\text{env}}} + \delta S_C$$

Variation des fonctions d'état : représentées en SF uniforme avec deux variables d'état indépendantes.

Pour U (FE), on choisit un chemin réversible :

Premier principe: $dU = \delta W_R + \delta Q_R = -P dV + \delta Q_R$

Deuxième principe: $dS = \frac{\delta Q_R}{T} + \delta S_L$

$$\Rightarrow dU = T \cdot dS - P dV.$$

Enthalpie : $H = U + PV \quad \Rightarrow dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP. = T \cdot dS + V dP.$

VFE entropie en variables (T, V) pour un GP.

$$dU = T dS - P dV \quad (\Rightarrow) dU' = T dS' - \frac{nRT}{V} dV. \quad (\Rightarrow) dS' = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

en variables (T, P) .

$$dH = T dS + V dP \quad (\Rightarrow) dH' = T dS' + \frac{nRT}{P} dP \quad (\Rightarrow) dS' = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$