

Thermodynamique

$$E_{tot} = E_{int} + E_c + E_p$$

Equation de Gibbs:

$$du = \underbrace{T}_{\substack{\text{variables naturelles} \\ \text{extensives}}} ds - \underbrace{P}_{\substack{\text{variables naturelles} \\ \text{extensives}}} dv + \sum_{i=1}^N \underbrace{\mu_i}_{\substack{\text{variables naturelles} \\ \text{extensives}}} dn_i$$

(fundamental equation)
(1)

du s'exprime aussi:

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{v, \{n_i\}} ds + \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{s, \{n_i\}} dv + \sum_{i=1}^N \left. \frac{\partial u}{\partial n_i} \right|_{s, v, n_j} dn_i$$

Soit:

$$T = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{v, \{n_i\}}$$

$$P = - \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{s, \{n_i\}}$$

$$\mu_i = \left. \frac{\partial u}{\partial n_i} \right|_{s, v, n_j}$$

(2)

caractère intensif

Paramètres intensifs

$$\begin{cases} T = T(s, v, n_i) = T(\lambda s, \lambda v, \lambda n_i) \\ P = P(s, v, n_i) \\ \mu_i = \mu(s, v, n_i) \end{cases} \quad (3)$$

La connaissance complète de est requise

Tu dois connaître u en fonction de T, P, μ_i
et pas par exemple de T, P, n_i

U est connue si les variables intensives sont connues.

Equation d'état: Exprime paramètres intensifs en fonction de paramètres extensifs indépendants.

Paramètres extensifs: S, V, n_i

La température d'une portion du Σ est égale à la T^0 du Σ .

L'équilibre est atteint lorsque le potentiel est minimisé:

$$\text{équilibre: } \left[du_{s, v, n_i} \leq 0 \right] \quad (4)$$

Integration de Gibbs:

$$u = TS - PV + \sum \mu_i n_i$$

(5)

Théorème d'Euler:

Une fonction $f(x_1, \dots, x_n)$ est homogène de degré n , si:

$$f(kx_1, kx_2, \dots, kx_n) = k^n f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Soit encore

$$n f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

(6)

U est homogène de degré 1 en fonction des quantités extensives S, V, n_i .

$$\text{intensif: } T(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = T(S, V, n_i)$$

$$\text{extensif: } u(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda u(S, V, n_i)$$

(7)

Energie interne homogène de degré 1 en fonction de S, V, n_i

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda U(S, V, n_i)$$

ou encore :

$$\eta = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \frac{\partial}{\partial n_i}$$

Rappel: $du = Tds - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$

et $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i}$

$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i}$

$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$

On peut écrire: (Relations de Maxwell)

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right)_{V, n_j}$$

(8)

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{S, n_j}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_k} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_k}$$

S et V ne sont pas des variables très commodes \Rightarrow on utilise des transformations de Legendre pour faire apparaître de nouveaux potentiels, ayant P comme variable naturelle plutôt que V . T plutôt que S . Et P et T comme variables naturelles.

une transformation de Legendre c'est un changement de variable linéaire, dans lequel un ou plusieurs produit(s) de variables conjuguées sont soustraits de U pour définir un nouveau potentiel.

potentiel de Helmholtz: $F = U - TS$

* Enthalpie: $H = U + PV$
 Energie de Helmholtz: $A = U - TS$
 Energie de Gibbs: $G = U + PV - TS$
 (potentiels)

$U(x, \dot{x}, t)$: Lagrangien
 $H, A, G(x, p, t)$: Hamiltoniens
 \rightarrow contiennent la même info thermodynamique

Lagrangien \mathcal{L} est une fonction des coordonnées et des vitesses

Hamiltonien \mathcal{H} , défini par une transformation de Legendre du Lagrangien, est une fonction des coordonnées et de la qdm

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(x, \vec{u})$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(x, \vec{m}, \vec{p})$$

Mécanique Lagrangienne:

coordonnées: $\{q_i\}_{i=1, \dots, N}$

vitesse: $\{\dot{q}_i\}_{i=1, \dots, N}$

$$q_i = \frac{dq_i}{dt}$$

Mécanique Hamiltonienne:

moment conjugué (impulsion) $p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$

$$-\mathcal{H} = \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) - \sum_i \dot{q}_i p_i$$

Transformation de Legendre:

Permet de représenter une fonction convexe par sa dérivée.

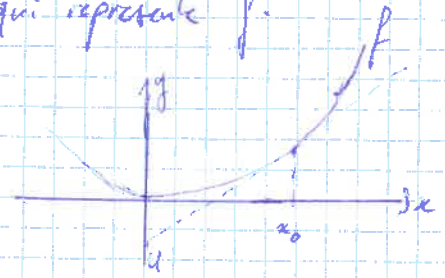
• représentation usuelle: $y = f(x)$: (x, y) est une courbe qui représente f .

• Legendre: $u = g(p)$

ordonnée à l'origine de la pente, en x

pente de f , en x

transformée de Legendre de f



(Fourier: représentation intégrale)

• Lagrangien: $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t)$ où $\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt}$ sont les vitesses généralisées.

• Moment conjugué: ou quantité de mouvement

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$$

• Hamiltonien: Transformée de Legendre du Lagrangien.

$$\mathcal{H}(q_i, p_i, t) = \sum_{i=1}^n \dot{q}_i p_i - \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t) \quad (10)$$

Sous forme différentielle:

$$\left. \begin{aligned} \bullet d\mathcal{H} &= \sum_i \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} dp_i \right] + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} dt \quad (\text{par définition}) \\ \bullet d\mathcal{H} &= \sum_i \left[\dot{q}_i dp_i + p_i dq_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i \right] - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt \end{aligned} \right\} (11)$$

d'après (10)

En utilisant (11) et l'équation d'Euler-Lagrange, on obtient:

Équations canoniques de Hamilton: (équations du mouvement de Hamilton)

$$(12) \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = \frac{d\mathcal{H}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}$$

Équations du mouvement du 1^{er} ordre.

(Équations du mouvement de Lagrange: 2nd ordre)

$$\text{Équation d'Euler-Lagrange: } \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \right) = 0 \quad (13)$$

Nombre d'Avogadro: $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Également désigne 12 grammes comme la masse molaire du carbone ^{12}C

Fraction molaire: $n_i = \frac{N_i}{\sum_{k=1}^r N_k}$

Volume molaire $V_i = \frac{V}{\sum_{k=1}^r N_k}$

V et N sont extensifs: Leur valeur dans le système est la somme des valeurs des sous-systèmes.

$du = Tds + \sum_{j=1}^r P dx_j$ avec $x_1, x_2, x_3, \dots, x_r = V, N_1, N_2, \dots, N_r$
les paramètres extensifs

Formulation molaire: $du = Tds - Pdv$ (14)
pour r composants: $du = Tds - Pdv + \sum_{j=1}^r (\mu_j - \mu_r) dx_j$ avec $x_j = \frac{N_j}{N}$

Approche entropique: On a parlé jusqu'à là de $U(S, V, N)$. Vision énergétique
On peut voir les choses comme: $S(U, V, N)$. Vision entropique.

Gibbs: $du = Tds - Pdv + \sum \mu_i dn_i$

Équation homogène du 1^{er} ordre. ie: VA: $U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda U(S, V, n_i)$

$u = T s + \sum_{j=1}^r \frac{\partial u}{\partial x_j} x_j + \dots = u$ (Gibbs, p. 53/60)

$u = Ts + \sum P_j x_j$

soit $u = Ts - Pv + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r$ Équation d'Euler (15)

Vision entropique: $S = \sum_{j=0}^r F_j X_j$

$ds = \sum_{i=0}^r \frac{\partial s}{\partial x_i} dx_i$

avec $S = S(x_0, x_1, \dots)$ param. extensifs

Notons $F_k = \frac{\partial S}{\partial x_k}$

(rappel: $\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{V, n_i} = T$ $\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{s, n_i} = P$)

$S = \left(\frac{1}{T} \right) U + \left(\frac{P}{T} \right) V - \sum_{k=1}^r \frac{\mu_k}{T} N_k$ (16)

$\left. \frac{\partial u}{\partial n_i} \right|_{s, v, n_j} = \mu_i$

Equation de Gibbs-Duhem:

variation infinitésimale de l'éq d'Euler:

$$du = Tds + sdT + \sum_{i=1}^E p_i dx_i + \sum_{j=1}^F x_j dp_j \quad (16)$$

Les paramètres intensifs ne sont pas tous indépendants (T, P, μ_i)

$$\text{or } d0 = Tds + \sum p_i dx_i \quad (15)$$

(15) - (16): $0 = sdT + \sum x_j dp_j$ Equation de Gibbs-Duhem

$$sdT - vdp + Ndp = 0 \quad (17)$$

Vision entropique: $\sum_{j=1}^F x_j dp_j = 0$

$$u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{k=1}^F N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0 \quad (18)$$

- $T = T(S, V, N)$
- $P = P(S, V, N)$
- $\mu = \mu(S, V, N)$

Il faut connaître les 3 équations d'état pour connaître l'état thermo.
Si seule 2 équations d'état sont connues, on peut intégrer l'éq. de Gibbs-Duhem pour obtenir la 3^{ème}, à 1 constante près

Cas du gaz parfait:

$$PV = NRT \quad (19)$$

(Monatomique)

$$U = \frac{3}{2} NRT \quad (20) \quad (R = N_A \cdot k_B = 8,3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$$

Cas diatomiques:

constante $c = \frac{5}{2}$ pour $T \leq 1000 \text{ K}$

$c = \frac{7}{2}$ pour $T \geq 1000 \text{ K}$

$$\left[\frac{c}{2} \frac{R}{T} + \frac{R}{T} + \frac{R}{T} + \frac{R}{T} \right] = \frac{3}{2} \frac{R}{T} + \frac{R}{T} + \frac{R}{T} + \frac{R}{T} \quad \text{d'après p. 18}$$

Vision Entropique. On peut réécrire (19) et (20): $\frac{1}{T} = cR \frac{N}{U} = \frac{cR}{u} \quad (21)$

$(S = S(u, v, N))$

$$\frac{P}{T} = R \frac{N}{V} = \frac{R}{v} \quad (22)$$

il nous manque la 3^{ème} relation $\frac{\mu}{T} = f(u, v)$

Intégrons Gibbs-Duhem (18): $\frac{du}{T} + v \frac{d(P/T)}{T} = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) \leftarrow \text{Gibbs-Duhem (18)}$

Bref, à la fin:
$$S = N_0 + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{c}{c+1}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right] \quad (23)$$

avec $S_0 = (c+1)R - \left(\frac{p}{T} \right)_0$

ou encore:
$$s = s_0 + cR \ln \left(\frac{u}{u_0} \right) + R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) \quad (24)$$

gaz multicomposant:
$$S = \sum N_i s_{i0} + \left(\sum N_i c_i \right) R \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \sum N_i R \ln \left(\frac{V}{N_i v_{i0}} \right)$$

et
$$U = \left(\sum N_i c_i \right) RT$$

$$S = \sum N_i s_{i0} + \left(\sum N_i c_i \right) RT \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \frac{V}{N v_0} - R \sum N_i \ln \frac{N_i}{N} \quad (25)$$

Entropie de mélange: différence entre l'entropie du mélange, et la somme des entropies des gaz séparés.

entropie de mélange

Cas du gaz réel

(Callen, p. 74)

Van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (26)$$

physique statistique

te dis qu'il y a 1 infinités de High-order terms, tronqués ici pour donner (26)

Eq. (26) doit être accompagnée d'une équation d'état thermique. On ne peut pas se contenter de (21), car ϵ_{OS} doit être constante avec Van der Waals (26).

VdW s'écrit:
$$\left[\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2} \cdot \frac{1}{T} \right] \quad (26bis)$$

On cherche une EOS de la forme: $\frac{1}{T} = f(u, v)$

ce qui permettra d'intégrer l'équation $ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$ (vision entropique de Gibbs)

Bref, à la fin:
$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u} \quad (27) \quad \text{avec } c = \frac{3}{2} \text{ pour monoatomique}$$

(27) que l'injecteur dans (26b) donne:
$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{aR}{av^2 + av} \quad (28)$$

On peut également montrer que:
$$S = NR \ln(v-b)(u + \frac{a}{v}) + Ns_0 \quad (29)$$

constantes a et b dépendent du gaz, et de la température. Voir Callen p. 77

Molar heat capacity and other derivatives

coefficient de dilatation thermique:
$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (30)$$

coefficient de compression isotherme:
$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (31)$$

molar heat capacity at constant pressure:
$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \quad (32)$$

Flux de chaleur par mole pour produire une augmentation de température nécessaire pour rester à pression constante.

coefficient de compressibilité adiabatique:
$$\kappa_S = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_S \quad (33)$$

caractère diminution de volume pour une augmentation de pression isentropique

molar heat capacity at constant volume:
$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (34)$$

flux de chaleur requis par T d'un système maintenu à volume constant:

$$C_P = C_V + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \quad (35)$$

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{TV\alpha^2}{N C_P}$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

Transformée de Legendre

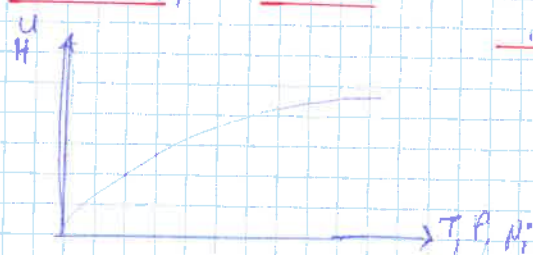
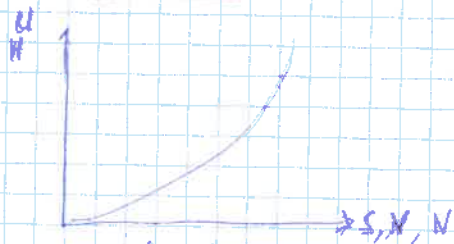
Permettent de définir U (enthalpie), F (potentiel de Helmholtz), G (potentiel de Gibbs)
Il existe également une version entropique : fonctions de Massieu (Callen, p. 151)

$$\bullet \left[S\left(\frac{1}{T}\right) = S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \right] \quad (35)$$

$$\bullet \left[S\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{T}\right) = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\frac{G}{T} \right] \quad (38)$$

Stabilité d'un système.

Les potentiels thermodynamiques (l'énergie, et ses transformées de Legendre U, F, G)
sont des fonctions convexes de leurs variables extensives, et concaves de leur variables intensives.



Et c'est l'inverse pour les fonctions
de Massieu (Callen, p. 208)

Lagrangien: $L(x, \dot{x}, t) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - mgy$

$E_{tot} = E_{int} + E_c + E_p$

Lagrangien: $L(x, \dot{x}, t) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - E_p$

$U = E_{int} + E_p$

$L(x, \dot{x}, t) = E_c - E_p$

$L(q, \dot{q}) = K - \phi$ (3.9)

\dot{x} (ou \dot{q}) pour Hamiltonien

(x, \dot{x}) variables dynamiques du système

Théorème de Liouville: Le volume de l'espace des phases est constant le long des trajectoires du système.
 \Rightarrow volume constant au cours du temps.

Conservation du volume:

$\frac{dv}{dt} = \oint \vec{v} \cdot d\vec{S} = \oint \text{div}(\vec{v}) dS = 0$ (4.0)
 si incompressible.

$\rho(q, p, t) = 0$

compressible

$\dot{\rho} = -\rho \sum \frac{\partial \dot{p}}{\partial p}$

Euler continuity equation:

$\frac{d\rho}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ (4.1)

densité (masse ou probabilité)

Equations de Hamilton: (1st order):

$\dot{q} = \frac{\partial H(q, p, t)}{\partial p}$ (4.2)

$\dot{p} = -\frac{\partial H(q, p, t)}{\partial q}$ et p (momentum généralisé) définit en fonction du Lagrangien

$\frac{\partial L(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial H(q, p, t)}{\partial p}$ avec $L(q, \dot{q}, t) = K - \phi$
 E_c E_p

ou encore: $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial L(q, \dot{q}, t)}{\partial q} = 0$ (4.3)

incompressible

Pression dynamique $q = \frac{1}{2} \rho u^2$

Bernoulli: $P_0 - P_s = \frac{1}{2} \rho u^2$ (44)

(conservation de l'énergie)

compressible

$q = \frac{\gamma}{2} \rho$
 $\rho = \rho_s$

$\Delta S \geq \frac{SQ_{irr}}{T}$

$u(S, V, N_i)$

$du = \frac{\partial u}{\partial S} ds + \frac{\partial u}{\partial V} dV + \sum \frac{\partial u}{\partial N_i} dN_i$

$du = T ds - P dV + \sum \mu_i dN_i$

$dH = \frac{\partial H}{\partial S} dS + \frac{\partial H}{\partial V} dV + \sum \frac{\partial H}{\partial N_i} dN_i$

$dH = du + P dV + V dP$

$dH = T dS + V dP$ (47)

$\begin{cases} du = C_v dT \\ dH = C_p dT \end{cases}$ (48)

or $C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$
 $= \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V$

et $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$
 $+ \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P$

$du = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = -P dV$ (49)

$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = V dP$

Maxwell p.15: $-S dT + V dP - \sum \mu_i dN_i = 0$

$\mu_i = \frac{\partial u}{\partial N_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_S$

Harnack (p.20) $ds = \frac{dH}{T} - r \frac{dP}{P}$ (50)

Pour un gaz parfait: $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{-\frac{dP}{P}}{\frac{dV}{V}} = \frac{-P dV}{V dP}$ (51) $P_n(a^n) = n \ln(a)$

γ est constant. Si on intègre (51):

$P V^\gamma = \text{cte}$ (52)

$f(x) \rightarrow P_n(f(x))$

$f' = \frac{u}{u}$

$\frac{dP}{P} = \gamma \frac{dV}{V}$

$P_n(P) = -\gamma P_n(V) + \text{cte}$

$P_n(P V^\gamma) = \text{cte}$

Preuve: d'après (52)

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

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

Si l'équation d'état est : $PV = nRT$ (S3 Bis)
alors $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$ (54)

et donc $\frac{P^\gamma}{T^\gamma} = \text{cte}$ (55)

Si $C_p = C_v + nR$ est constant :

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} \quad \text{et} \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$S_2 - S_1 = n C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (56)$$

Hypothèse de base de Harnick.

Depuis (54) :

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v dp}{T}$$

$$P v_m = RT$$

$$P = \frac{RT}{v_m}$$

(5A) $ds = \frac{dh}{T} - \frac{nRT}{TP} dp$

$$ds = \frac{C_p dT}{T} - nR \frac{dp}{P} \quad \xrightarrow{\text{intégrons}}$$

$$0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} - \int_{P_1}^{P_2} nR \frac{dp}{P}$$

$$\left[\begin{aligned} du &= C_p dT \\ dH &= C_p dT \end{aligned} \right]$$

Kestin, p. 21 :

$$ds = \frac{du}{T} - \frac{P dv}{T} = \frac{du + P dv}{T} \quad (57)$$

Kestin p. 200 :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

p. 221 : $P = \left(\frac{\partial (PV)}{\partial V} \right)_{T,P} = \frac{RT}{V} \ln \epsilon$

Partition function (p. 198)

$$\mathcal{Z}(\beta, \epsilon) = \sum_{i=1}^k e^{-\beta \epsilon_i}$$

p. 210 : $\mathcal{Z} = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^k e^{-\beta \epsilon_{ij}} = \sum_{j=1}^p e^{-\beta \epsilon_j^*} \sum_{i=1}^k e^{-\beta \epsilon_{ij}}$

depuis (57) :

$$ds = \frac{C_p dT}{T} - nR \frac{dp}{P}$$

$$0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} - \int_{P_1}^{P_2} nR \frac{dp}{P}$$

$$C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0$$

Équation d'état pour 1 gaz parfait (Pressure and Thermal EOS)

Kestin p. 231:

$$P = \frac{n k T}{V} \quad \leftarrow \text{Thermal equation of state}$$

pour 1 mole

$$P_m = RT$$

~~avec $n=1$~~

(vient de $P = nkT \left(\frac{\partial \ln Z^B}{\partial V} \right)_{T, n}$ - physique stats)

$$\rightarrow R = \text{d.f.} \cdot k$$

Rappel: Eq (58), from Kestin, p. 21:

$$ds = \frac{du + P dv_m}{T}$$

$$\text{or } P = \frac{RT}{v_m}$$

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{RT}{v_m} \frac{dv_m}{T}$$

$$ds = \frac{c_v dT}{T} + R \frac{dv_m}{v_m}$$

$$\Rightarrow 0 = \int_T^{T_f} \frac{c_v dT}{T} + \int_{P_f}^P R \frac{dv_m}{v_m}$$

Callen, p. 189: $T ds = N c_p dT - T V \alpha dP$

Pour un gaz parfait, mono-composant.

callen p. 161

$$du = Tds - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$du = dq \text{ at } (V, N_1, \dots, N_n) \text{ constant}$$

$$H = U + PV$$

$$dH = du + PdV + VdP$$

$$dH = Tds + \sum \mu_i dn_i + VdP$$

$$dH = dq \text{ at } (P, N_1, \dots, N_n) \text{ constant}$$

$$ds = \frac{dH - VdP - \sum \mu_i dn_i}{T}$$

$$PV = nRT$$

Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + \sum \mu_i dn_i = 0$$

$$Ndp = -SdT + VdP$$

$$ds = \frac{c_p dT}{T} - nR \frac{dP}{P} - \frac{1}{T} \sum \mu_i dn_i$$

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T, x)}{T} dT - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

$$0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p(T, x)}{T} dT - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\frac{P}{P_0} = e^{\int_{T_0}^T \frac{c_p(T, x)}{nR T} dT}$$

$$P_T = P_0 e^{\int_{T_0}^T \frac{c_p(T, x)}{nR T} dT}$$

Si $c_p(T, x) = c_k$.

$$0 = c_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{c_p}{nR} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0} e^{\frac{c_p}{nR}} = \frac{T}{T_0} e^{\frac{T}{T_0}}$$

← Hanich

considère $c_p(T, x)$, mais pas $\sum \mu_i dn_i$
 \Rightarrow monocomposant.

callen p. 73.

La pression d'un gaz idéal multicomposant est égale à la somme des pressions partielles P_j , avec $P_j = \frac{N_j RT}{V}$

Le j-ème potentiel chimique s'écrit:

$$\mu_j = RT \ln \left(\frac{N_j v_0}{V} \right) + f(T)$$