

Thermodynamique

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_{\text{int}} + \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$$

Équation de Gibbs:

$$dU = \underbrace{T dS}_{\text{SQ}} - \underbrace{P dV}_{\text{SWmech}} + \sum_{i=1}^N p_i d\eta_i \quad (\text{fundamental equation})$$

variables naturelles (extensives)

dU s'exprime aussi :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, P, n_i^*} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, P, n_i^*} dV + \sum_{i=1}^N \left. \frac{\partial U}{\partial \eta_i} \right|_{S, V, n_i^*} d\eta_i$$

Soit : $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, P, n_i^*}$

$P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, P, n_i^*}$

$\mu_i^* = \left. \frac{\partial U}{\partial \eta_i} \right|_{S, V, n_i^*}$

(2)

caractère intensif

Paramètres intensifs

$$T = T(S, V, n_i^*) = T(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i^*)$$

$$P = P(S, V, n_i^*)$$

$$\mu_i^* = \mu_i^*(S, V, n_i^*)$$

(3)

La connaissance complète de U est requise

Tu dois connaître U en fonction de $[T, P, \mu_i^*]$
et pas par exemple de $[T, P, \{n_i\}]$

U est connue si les variables intensives sont connues.

Équation 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^* du Σ .

L'équilibre est atteint lorsque le potentiel est minimisé :

$$\text{équilibre : } \left. \frac{\partial U}{\partial V, n_i^*} \right|_{S, V, n_i^*} < 0 \quad (4)$$

Intégration 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

$$n f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (6)$$

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

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

$$\text{extensif : } U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i^*) = \lambda U(S, V, n_i^*) \quad (7)$$

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:

$$n^T = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Rappel: $dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$

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

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

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V}$$

On peut écrire: (Relations de Maxwell PP):

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

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

(8)

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

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{S, V, n_i} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{S, V, n_i}$$

S et V ne sont pas des variables très communes \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: $G = U + PV - TS$

$U(x, \dot{x}, t)$: Lagrangien

$H, A, G(x, p, t)$: Hamiltonien

contiennent la même info thermodynamique

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

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

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= f(x, \dot{u}) \\ g_i &= f(x, \frac{du}{dt}) \end{aligned}$$

Mécanique Lagrangienne:

coordonnées: $\{q_i\}_{i=1-N}$

$$\text{vitesses: } \{q_i\}_{i=1-N} \quad q_i = \frac{dq_i}{dt}$$

Mécanique Hamiltonienne:

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

$$-g_i = \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t) - \sum_{i=1}^N \dot{q}_i P_i$$

Transformation de Legendre: Permet de représenter une fonction par sa dérivée convexe.

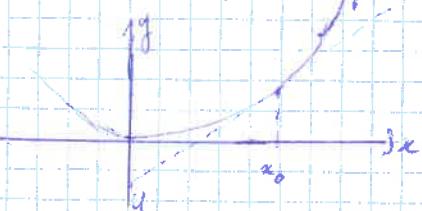
- représentation usuelle: $y = f(x)$: (x, y) est une courbe qui représente f .

Legendre: $u = g(p)$

↑ pente de f , en x

ordonnée à
l'origine de
la pente, 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.

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

Sous forme différentielle:

$$\bullet d\mathcal{H} = \sum \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} dp_i \right] + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} dt \quad (\text{par définition}) \quad (11)$$

d'après (10)

$$\bullet d\mathcal{H} = \sum \left[q_i dp_i + p_i dq_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} dt - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i dt \right] - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt$$

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)

Équation d'Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} \right) = 0$$

(13)

Nombre d'Avogadro: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹

également désigne 12 grammes comme la masse molaire du carbone.

Fraction molaire: $\pi_i = \frac{N_i}{\sum_{k=1}^n N_k}$

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

V et N sont extensifs.

Leur valeur dans le système est la somme des valeurs des sous-systèmes.

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^n P_j dx_j \quad \text{avec } x_1, x_2, x_3, \dots, x_n = V, N_1, N_2, \dots, N_n$$

les paramètres extensifs.

formulation molaire: $dU = TdS - PdV \quad (14)$

pour i^e composante: $dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^n (\mu_j - \mu_i) dx_j \quad \text{avec } x_j = \frac{N_j}{N}$

Approche entropique:

On a parlé jusqu'à de $U(S, V, N)$. Vision énergétique

On peut voir les choses comme:

$S(U, V, N)$. Vision entropique.

On a: $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$

Équation homogène du 1^{er} ordre. i.e.: $\forall \lambda: U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$

$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} \cdot S + \sum_{j=1}^n \frac{\partial U}{\partial x_j} x_j + \dots = U \quad (\text{Callen}, p. 53/60)$

$\therefore U = TS + \sum_i P_i x_i \quad \text{soit} \quad U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_n N_n \quad \boxed{\text{Équation d'Euler}} \quad (15)$

Vision entropique: $S = \sum_{i=0}^n F_i x_i$

$$dS = \sum_{i=0}^n \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i \quad \text{avec } S = S(x_0, x_1, \dots) \quad \text{paramètres extensifs}$$

alors d'Euler, vision entropique

Notons $F_i = \frac{\partial S}{\partial x_i}$

$$\left(\text{rappel: } \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V, N} = T \right) \left(\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S, N} = P \right)$$

$S = \left(\frac{1}{T} \right) U + \left(\frac{P}{T} \right) V - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} N_i \quad (16)$

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

Equation de Gibbs-Duhem:

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

Variation infinitésimale de l'éq d'Euler :

$$dU = TdS + SdT + \sum_i P_i dX_i + \sum_i X_i dP_i \quad (15)$$

$$\text{or } d\Omega = Tds + \sum P_j dx_j \quad (18)$$

$$(15) - (16) : \boxed{0 = SdT + \sum x_j dP_j} \quad \underline{\text{Equation de Gibbs-Duhem}}$$

$$SdT - VdP + Ndp = 0 \quad | \quad (17)$$

Vision entropique: $\sum_{j=0}^t X_j dF = 0$

$$ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^T N_k d\left(\frac{N_k}{T}\right) = 0 \quad (18)$$

- $T = T(S, V, N)$ Il faut connaître les 3 équations d'état pour connaître l'état thermodynamique.
 - $P = P(S, V, N)$ Si seules 2 équations d'état sont connues, on peut intégrer l'équation de Gibbs-Duhem pour obtenir la 3^e, à 1 constante près.
 - $\mu = \mu(S, V, N)$

Cas du gaz parfait:

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

(Fluoratomique)

$$\bullet U = \frac{3}{2} N R T \quad (20) \quad (R = N_A \cdot k_B = 8,314 \text{ J/mol K})$$

Gaz diatomiques :

$$\text{constant } C = \frac{5}{2} \text{ when } T \geq 1000 \text{ K}$$

$$c = \frac{\pi}{2} \text{ pour } T > 1000K$$

$$\left[\frac{P_{\text{tot}}}{P_{\text{tot}} + P_{\text{vib}}} = \frac{e_a + e_b + e_v}{e_a + e_b + e_v + RT} \right]$$

Vision Entropique

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

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

Il nous manque la 3^e relation $\frac{N}{T} = f(u, v)$

Integrierte Gibbs-Duhem (18):

$$\frac{\partial \phi(u)}{\partial u} d\left(\frac{u}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right)$$

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

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 : $S = \sum N_j S_{j0} + \left(\sum N_j c_j \right) R \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \sum N_j R \ln \left(\frac{V}{N_j V_0} \right)$

et $U = \left(\sum N_j c_j \right) RT$

$\boxed{S = \sum N_j S_{j0} + \left(\sum N_j c_j \right) R T \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \frac{V}{N_0} - R \sum N_j P_{j0} \frac{N_j}{N}} \quad (25)$

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. 71)

Van der Waals:

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

physique statistique
dit qu'il y a infinités de High-orders 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 c_{molar} doit être consistante avec Van der Waals (26).

VdV écrit : $\boxed{\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2} \cdot \frac{1}{T}} \quad (\text{26bis})$

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

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

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

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

On peut également montrer que :

$$S = NR \ln \left((v-b)(u+\alpha)^c \right) + Ns \quad (29)$$

constantes a et b dépendent du gaz, et de la température. Voir Cullen 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 : $K_T = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (31)$

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

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

Coefficient de compressibilité adiabatique : $K_s = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_s = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \quad (33)$

caractérise diminution de volume pour une
augmentation de pression isentropique

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

Flux de chaleur requis pr / T dT

système maintenu à volume constant

$$c_p = c_v + \frac{T V \alpha^2}{N K_T} \quad (35)$$

$$K_T = K_s + \frac{T V \alpha^2}{N c_p}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{K_T}{K_s}$$

Transformée de Legendre

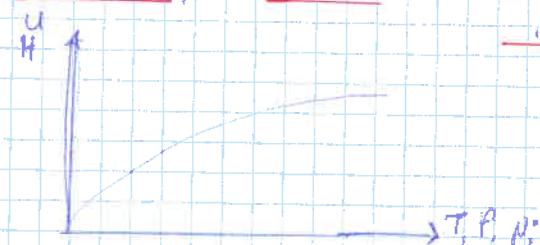
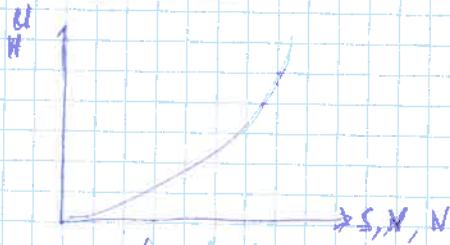
Permettent de définir H (enthalpie), F (potentiel de Helmholtz), G (potentiel de Gibbs) et il existe également une vision entropique: fonctions de Bassieu

$$\bullet \quad S\left(\frac{1}{T}\right) = S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \quad (36)$$

$$\bullet \quad \boxed{S\left(\frac{P}{T}\right) = S - \frac{P \cdot V}{T}} \quad (37) \quad \boxed{S\left(\frac{1}{T}, \frac{P}{V}\right) = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\frac{G}{T}} \quad (38)$$

Stabilité d'un système

Les potentiels thermodynamiques (l'énergie, et ses transformées de Legendre H, 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 Bassieu (Callen, p. 208)

$$\text{Lagrangien : } \mathcal{L}(x, \dot{x}, t) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - mgx \quad E_{\text{tot}} = E_{\text{int}} + E_c + E_p$$

$$\text{Lagrangien : } \mathcal{L}(x, \dot{x}, t) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - E_p \quad U = E_{\text{int}} + E_p$$

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

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) = K - \phi \quad (3g)$$

\dot{x} (0 pour Hamilton)

(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.

$$\frac{dV}{dt} = \iint \nabla \cdot dS = \iint \operatorname{div}(\vec{v}) dS = 0 \quad (4c)$$

si incompressible.

$$f(q, p, t) = 0 \quad \leftarrow$$

compressible

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

Euler continuity equation:

$$\frac{d \rho_{np}}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad (4f)$$

densité (masse ou probabilité)

Équations de Hamilton : (1^{er} ordre):

$$\dot{q} = \frac{\partial H(q, p, t)}{\partial p} \quad (4g)$$

$\dot{p} = -\frac{\partial H(q, p, t)}{\partial q} \quad \leftarrow \mathcal{E} \hat{F} = \dot{p} - \dot{q} \hat{H}$ et p (momentum) définit en fonction du Lagrangien

$$-\frac{\partial \mathcal{E}(q, \dot{q}, t)}{\partial t} = \frac{\partial H(q, p, t)}{\partial t} \quad p = \frac{\partial \mathcal{E}(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}} \quad \text{avec } \mathcal{E}(q, \dot{q}, t) = K - \phi$$

au inverse:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{E}(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial \mathcal{E}(q, \dot{q}, t)}{\partial q} = 0 \quad (4j)$$

incompressible

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

compressive

$$q = \frac{\gamma}{2} \cdot \gamma P$$

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

(conservation de l'énergie)

$$P = P_0$$

$$\Delta S \geq \frac{S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}}{T}$$

$$U(S, V, N_i)$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N_i} dN_i$$

$$dH = dU + \gamma dV$$

$$dU = T dS - P dV + \nu_i dN_i$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + P dV + V dP \\ dH &= T dS + V dP \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{cases} dU = C_V dT \\ (48) \end{cases}$$

$$\text{or } C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{et } C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

$$\begin{cases} dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot dT = -P dV \\ (49) \end{cases}$$

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

$$\text{Kestin, p. 15: } -SdT \approx VdP - \sum n_i dN_i = 0$$

$$\mu_i = \frac{\partial U}{\partial N_i} = \frac{\partial H}{\partial N_i}$$

Harnich (p. 288) $\boxed{ds = \frac{dH}{T} - r \frac{dp}{p}} \quad (50)$

$$\boxed{\text{Pour un gaz parfait: } Y = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{dp}{dV}}{\frac{dp}{dP}} = \frac{-fdV}{VdP}} \quad (51)$$

$$\ln(a^*) = n \ln(a)$$

Y est constant. Si on intègre (51):

$$\boxed{PV^Y = cte} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{p} &= Y \frac{dv}{v} & I &= \frac{u'}{u} \\ \int \ln(p) &= -Y \ln(v) + \text{cte} \end{aligned}$$

$$\boxed{\ln(PV^Y) = \text{cte}}$$

Pression: $d'après (52)$.

$$\text{ainsi : } P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

Si l'équation d'état est : $PV = nRT$ (S3 B.15)
alors $TV^{\frac{1}{\gamma}} = \text{cte}$ (54)

et donc $\frac{P^{\frac{1}{\gamma}}}{T^{\frac{1}{\gamma}}} = \text{cte}$ (55)

Si $C_p = C_v + nR$ est constant :

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

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

Hypothèse de base de Harnich.

Depuis (4A) :

$$ds = \frac{dT}{T} - \frac{Vdp}{P}$$

$$PV_m = RT$$

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

$$(57) \quad ds = \frac{dT}{T} - \frac{nRT}{P} dp$$

$$0 = \int \frac{C_p}{T} dT - \int \frac{nR}{P} \frac{dp}{P}$$

$$ds = \frac{C_p dt}{T} - nR \frac{dp}{P} \quad \text{intégrer}$$

$$\begin{cases} du = C_p dT \\ dH = C_p dT \end{cases}$$

Kestin, p. 21:

$$ds = \frac{dH - Tdx}{T} = \frac{du + Pdv}{T} \quad (58)$$

Kestin p. 200 :

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

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

partition function $Z(B, E) = \sum_{i=1}^k e^{-\beta E_i}$ (p. 138)

$$\text{part. : } \Sigma = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{N_j} e^{-\alpha_{ij}} = \sum_{j=1}^k e^{-\alpha_j}$$

depuis (57) :

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

$$0 = \int \frac{C_p dt}{T} - \int nR \frac{dp}{P}$$

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

Equation d'état pour 1 gаз perfect (Pressure and Thermal eos)

Kestin p.231:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \leftarrow \text{Thermal equation of state}$$

Pour 1 mole

$$P_{\text{mole}} = RT$$

$$\hookrightarrow R = N_A \cdot k$$

(résultat de $P = nRT / V = P_{\text{mole}} V / N_A k$, physique stat.)

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

$$ds = \frac{du + Pdv_m}{T}$$

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

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

$$ds = \frac{cvdT}{T} + \frac{R}{V_m} \frac{dv_m}{T}$$

$$\Rightarrow \Omega = \int_T^{T_f} \frac{cvdT}{T} + \int_P^{P_f} \frac{R}{V_m} \frac{dv_m}{T}$$

callen p. 189: $TdS = N_A p dT - TV_A dP$

Pour un gaz parfait, mono-composant.

callen p. 187

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i d n_i$$

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

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

$$ds = \frac{cpdT}{T} - \frac{nR}{P} \frac{dP}{P} - \frac{1}{T} \sum \mu_i d n_i$$

$$S = S_0 + \int_{T_1}^{T_2} cp(T/x_k) \frac{dT}{T} = nR \ln \frac{P_2}{P_1} - \sigma$$

$$\sigma = \int_{T_1}^{T_2} cp(T/x_k) \frac{dT}{T} = nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{\int_{T_1}^{T_2} \frac{cp(T/x_k)}{nR} dT}$$

$$P_2 = P_1 e^{\int_{T_1}^{T_2} \frac{cp(T/x_k)}{nR} dT}$$

$$\text{Si } cp(T/x_k) = \text{cte.}$$

$$\sigma = \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{cp}{nR} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot e^{\frac{cp}{nR}} = \frac{T_2}{T_1} e^{\frac{1}{PV}}$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + \sum \mu_i d n_i + VdP$$

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

$$PV = nRT$$

Gibbs-Duhem:

$$TdT - VdP + Ndp = 0$$

$$Ndp = -TdT + VdP$$

\leftarrow Hanich

considère $cp(T, x_k)$, mais pas $\sum \mu_i d n_i$
 \Rightarrow monocompasant.

callen p. 73:

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

Le j-me potentiel chimique s'écrit:

$$\mu_j = RT \ln \left(\frac{N_j V_0}{V} \right) + f(T)$$