17/11/2020

# MÉLANGES GAZEUX (SUITE)

- Liens vers vidéos / audio pour installation Julia/Pluto.jl mis à jour.

---

IDENTITÉ DE GIBBS $dE = TdS - PdV$

→ Transformation réversible $\delta Q_{rev} = TdS$

$\delta W_{rev} = -PdV$

→ Transformation irréversibles

- thermostat $\delta Q_{ir} = T_0 \, dS$
- brutale $\delta W_{rev} = -P_{ext} \, dV$

Fonctions d'état

| | | |
|---|---|---|
| $E$ | énergie interne | |
| $H$ | enthalpie | |
| $F$ | énergie libre | (HELMHOLTZ) |
| $G$ | enthalpie libre | (GIBBS) |

Variables d'état

| | |
|---|---|
| $S$, $V$ | extensives |
| $T$, $P$ | intensives |

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + d(PV)$$
$$= dE + PdV + VdP$$
$$= TdS - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP$$
$$= TdS + VdP$$

## Capacités calorifiques

À volume constant

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

Pour un gaz parfait : $C_v(T)$ "fonction de $T$ seulement"

Pour un gaz caloriquement parfait : $C_v$ = constante

$$dE = TdS - PdV \longrightarrow \frac{dE}{dT} = T\frac{dS}{dT} - P\frac{dV}{dT}$$

V constant

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

À pression constante

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

Pour un gaz parfait : $C_p = C_p(T)$

" " " caloriquement parfait : $C_p =$ constante.

$$dH = TdS + VdP \rightarrow \frac{dH}{dT} = T\frac{dS}{dT} + V\frac{dP}{dT}$$

P constant

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}$$

Entropie

$$dH = TdS + VdP$$

$$\Leftrightarrow dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP$$

Pour un gaz parfait : $\begin{cases} dE = C_v(T)dT \\ dH = C_p(T)\,dT \end{cases}$

$$\Rightarrow dS = \frac{C_p(T)}{T}dT - \frac{V}{T}dP$$

Or pour un gaz parfait : $PV = nRT \Leftrightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$

$$\Rightarrow dS = \frac{C_p(T)}{T}dT - nR\frac{dP}{P}$$

En supposant le gaz caloriquement parfait : $C_p$ constant

$$\Rightarrow \quad dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \quad S(T,P) = \underbrace{S^\circ_{T_0} + C_p \ln \frac{T}{T_0}}_{= S^\circ_T} - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

entropie évaluée à $(T_0, P_0)$

Pour un gaz parfait :

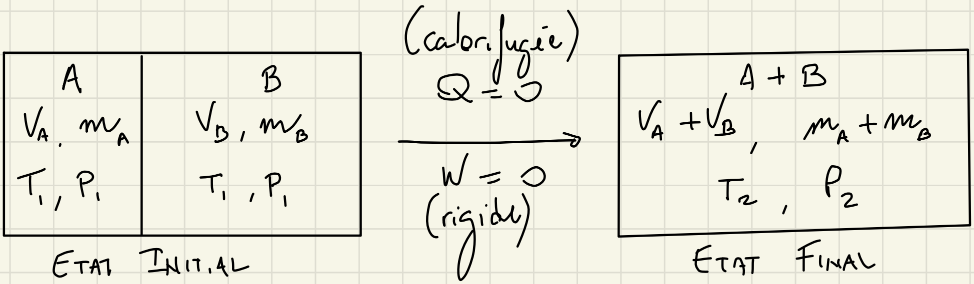
$E(T)$

$H(T)$

$S(T, P) \Rightarrow$ ENTROPIE DE MELANGE

Pression partielle de l'espèce $i \in [\![1, N]\!]$

ENTROPIE DE MELANGE (MELANGE BINAIRE)




Gaz parfaits :
$$\begin{cases} P_1 V_A = n_A \bar{R} T_1 \\ P_2 V_B = n_B \bar{R} T_2 \end{cases}$$

$(\bar{R} = 8{,}314\ \mathrm{J/mol/K})$

Déterminons $T_2$.

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

$$\Rightarrow \Delta E = 0$$

$$\Rightarrow E_2 - E_1 = 0$$

$$\Rightarrow E_2 = E_1$$

$$\Rightarrow (m_A + m_B) e_2 = m_A e_{A1} + m_B e_{B1}$$

$$\Rightarrow m_A \underbrace{(e_2 - e_{A1})}_{C_{vA}(T_2 - T_1)} + m_B \underbrace{(e_2 - e_{B1})}_{C_{vB}(T_2 - T_1)} = 0$$

$$\Rightarrow (m_A C_{vA} + m_B C_{vB})(T_2 - T_1) = 0$$

$$\Rightarrow T_2 = T_1$$

Déterminons la pression $P_2$

$$P_2 = P_{A2} + P_{B2}$$

avec
$$\begin{cases} P_{A2}(V_A + V_B) = n_A \bar{R} T_2 = n_A \bar{R} T_1 = P_1 V_A \\ P_{B2}(V_A + V_B) = n_B \bar{R} T_2 = n_B \bar{R} T_1 = P_1 V_B \end{cases}$$

c'est à dire
$$\begin{cases} P_{A2}(V_A + V_B) = P_1 V_A \\ P_{B2}(V_A + V_B) = P_1 V_B \end{cases}$$

$$\Rightarrow \quad P_2 = \frac{P_1 V_A}{V_A + V_B} + \frac{P_1 V_B}{V_A + V_B}$$

$$\Rightarrow \quad P_2 = \left( \frac{V_A}{V_A + V_B} + \frac{V_B}{V_A + V_B} \right) P_1$$

$$\Rightarrow \quad P_2 = \frac{V_A + V_B}{V_A + V_B} P_1 = P_1$$

On a donc $\begin{cases} T_2 = T_1 \\ P_2 = P_1 \end{cases}$

Examinons maintenant le changement d'entropie de l'espèce A :

$$S_{A1} = S^\circ_{AT_0} + C_{PA} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - n_A \bar{R} \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$$

$$S_{A2} = S^\circ_{AT_0} + C_{PA} \ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right) - n_A \bar{R} \ln\left(\frac{y_A P_2}{P_0}\right)$$

$(P_{2A} = y_A P_2)$

$T_2 = T_1$
$P_2 = P_1$

$$S_{A2} = \overbrace{S^\circ_{AT_0} + C_{PA} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) - n_A \bar{R} \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right)}^{= S_{A1}} + - n_A \bar{R} \ln(y_A)$$

$$S_{A2} = S_{A1} - n_A \bar{R} \ln(y_A)$$

---

De la même manière, $S_{B2} = S_{B1} - n_B \bar{R} \ln(y_B)$

L'entropie étant une fonction extensive :

$$S = S_A + S_B$$

$$\Delta S = \Delta(S_A + S_B) = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$= S_{A2} - S_{A1} + S_{B2} - S_{B1}$$

$$= -n_A \bar{R} \ln y_A - n_B \bar{R} \ln y_B$$

$$\Rightarrow \Delta S = n \Delta s = n_A + n_B \Delta s$$

$$= -n_A \bar{R} \ln y_A - n_B \bar{R} \ln y_B$$

$$\Rightarrow \Delta s = -\underbrace{\frac{n_A}{n_A + n_B}}_{= y_A} \bar{R} \ln y_A - \underbrace{\frac{n_B}{n_A + n_B}}_{= y_B} \bar{R} \ln y_B$$

$$\Rightarrow \Delta s = -y_A \bar{R} \ln y_A - y_B \bar{R} \ln y_B$$

Or $0 \leq y_i \leq 1 \Rightarrow -\infty \leq \underbrace{\ln y_i \leq 0}_{\ln y_i \text{ toujours négatif}}$

$$\Rightarrow -y_i \bar{R} \ln y_i \geq 0$$

$$\Rightarrow -\sum y_i \bar{R} \ln y_i = \Delta s \geq 0$$

COMPATIBLE AVEC LE $2^{nd}$ PRINCIPE

# MATHEMATIQUES & THERMODYNAMIQUE

Il existe en thermodynamique différents types d'équilibre :

THERMIQUE $T_1 = T_2$

MECANIQUE $P_1 = P_2$

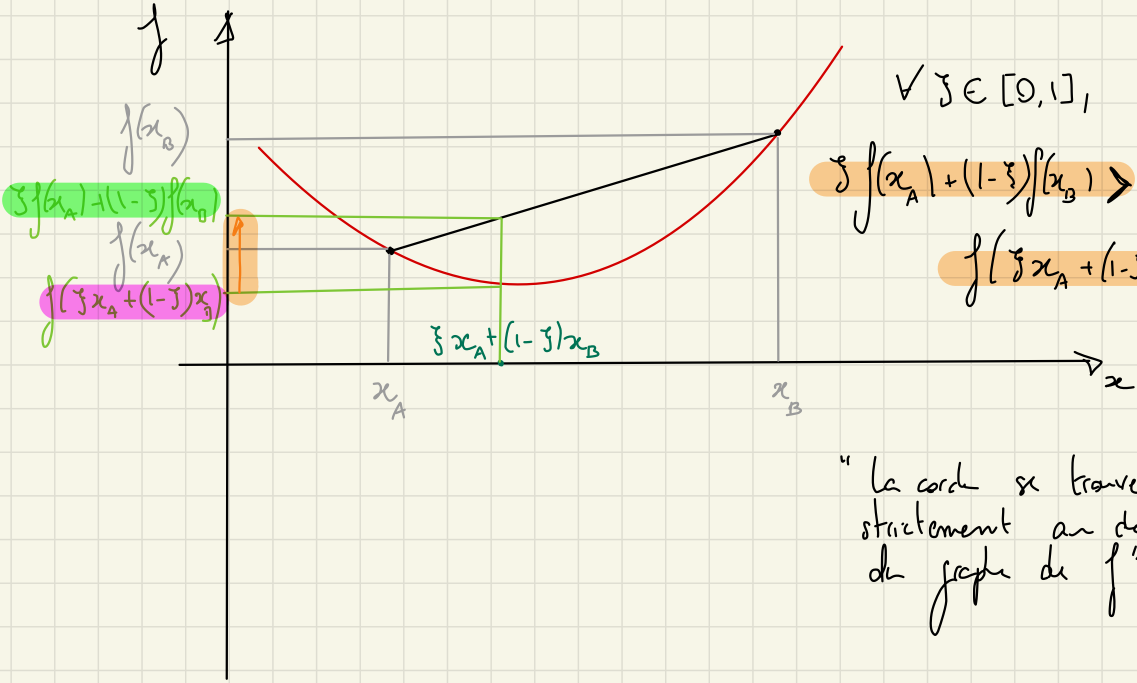
CHIMIQUE $\mu_1 = \mu_2$ (Egalité des potentiels chimiques)

$T$, $P$ et $\mu$ sont appelés POTENTIELS CHIMIQUES.

Pour bien comprendre le rôle de chacun de ces potentiels, il convient de passer en revue le formalisme mathématique de la thermodynamique

## CONVEXITE et TRANSFORMATION DE LEGENDRE.

On s'intéresse à une fonction strictement convexe d'une variable $f : x \longmapsto f(x)$




$\forall \xi \in [0,1]$,

$$\xi f(x_A)+(1-\xi)f(x_B) > f(\xi x_A+(1-\xi)x_B)$$

"La corde se trouve strictement au dessus du graphe de $f$"

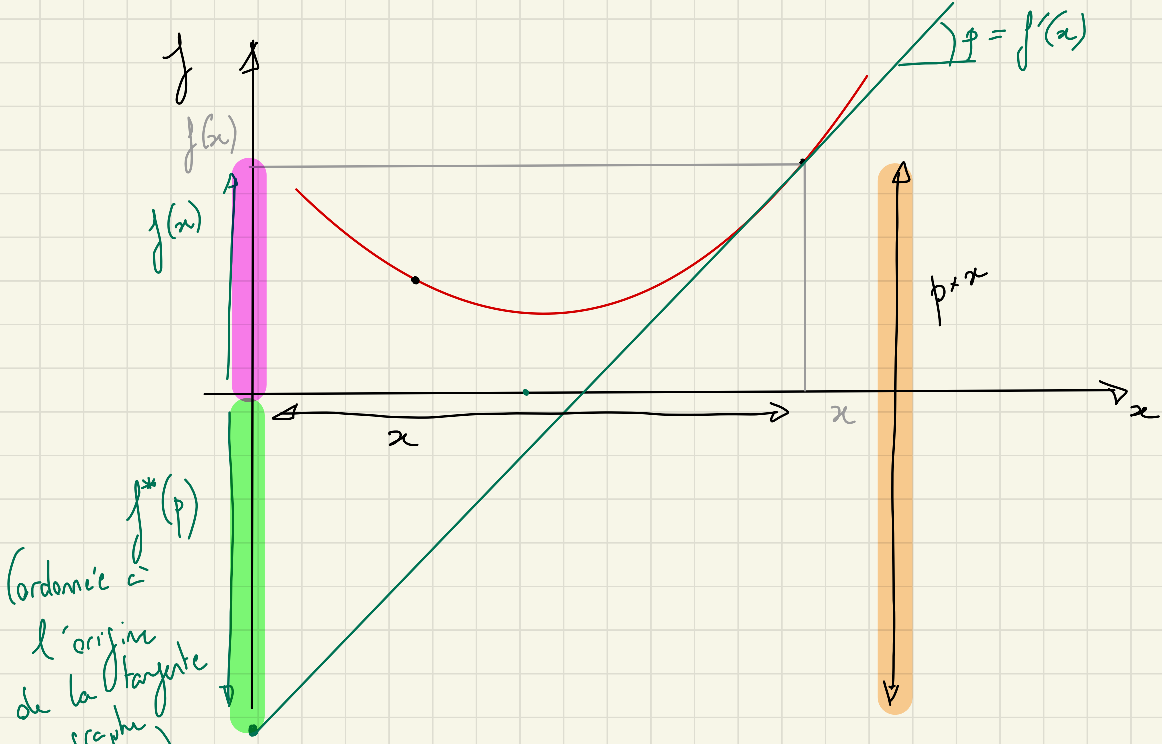
Pour des fonctions différentiables, cela se traduit par une dérivée ($f'$) strictement croissante ($f''>0$ si différentiable deux fois)

On peut alors effectuer un changement de variable :

$$p = f'(x)$$

La transformation de Legendre de $f$ en une fonction de $p$ :

$$\begin{cases} f^*(p) = px - f(x) \\ p = f'(x) \end{cases}$$




$$px = f(x) + f^*(p)$$

$$\Rightarrow \boxed{f^*(p) = px - f(x)}$$

où $p = f'(x)$

---

## Variables canoniques

Ce sont tout simplement les variables en lesquelles les fonctions $E$, $H$, $F$ et $G$ sont convexes

$E(V, S)$ $\quad$ $H(P, S)$ $\quad$ $F(V, T)$ $\quad$ $G(P, T)$

# DIFFÉRENTIELLE D'UNE FONCTION.

Soit $f : (x, y, z) \longmapsto f(x,y,z)$.

$$df : (x,y,z) \longmapsto \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

Il s'agit d'une forme différentielle exacte (elle est la différentielle d'une fonction)

Toutes les formes différentielles ne sont pas exactes :

$$\omega : (x,y,z) \longmapsto A(x,y,z)\,dx + B(x,y,z)\,dy + C(x,y,z)\,dz \quad (I)$$

la forme générique des formes différentielles du degré 1.

Il existe une condition nécessaire et suffisante pour qu'une forme soit exacte :

2 variables $\qquad \omega : (x,y) \longmapsto A(x,y)\,dx + B(x,y)\,dy$

Condition d'intégrabilité : $\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$

LEMME DE POINCARÉ | Alors il existe une fonction $f$ dont $\omega$ est la différentielle : $\omega = df$

3 variables Reprenons les notions de l'équation (I)

($\omega(x, y, z) = \ldots$). Alors la condition

d'intégrabilité s'écrit :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_{y,z}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{y,z}$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{x,z}$$

---

Ce sont ces conditions d'intégrabilité qui donnent les relations de MAXWELL

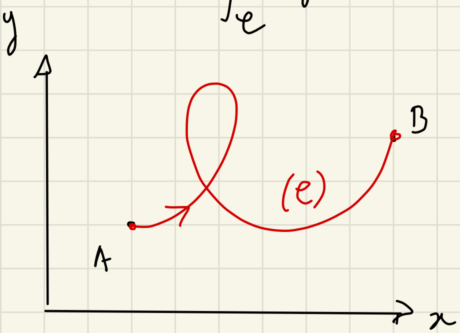
En thermo. on retrouve cette différence formes exactes ou non dans la dichotomie

| F$^{n}$ D'ETAT | F$^{n}$ DE TRANSFORMATION |
|---|---|
| E / dE | W / $\delta$W |
| H / dH | Q / $\delta$Q |
| F / dF | |
| G / dG | |

Il existe un théorème important (THÉORÈME DE STOKES).

Pour une différentielle exacte $(df)$ :

$$\int_{\mathcal{C}} df = \int_{\partial \mathcal{C}} f \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \mathcal{C} : \text{courbe} \\ \partial\mathcal{C} : \text{contour de } \mathcal{C} \end{array}$$




$$\int_{\mathcal{C}} df = f(B) - f(A)$$

En thermo, on n'utilise uniquement les formes différentielles de degré 1. Mais il existe aussi des formes de degrés supérieurs :

2D $\quad \omega(x,y) = P(x,y)\, dx \wedge dy \qquad$ degré 2

3D $\quad \omega(x,y,z) = P(x,y,z)\, dx \wedge dy + Q(x,y,z)\, dy \wedge dz + R(x,y,z)\, dz \wedge dx$

Théorème de la divergence

$$\iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{A}\, dV = \oiint_{\partial V} \vec{A} \cdot \vec{n}\, dS$$

UN CAS PARTICULIER DU THÉORÈME DE STOKES

Théorème du gradient

$$\int_{\mathcal{C}} \vec{\nabla} p \cdot \vec{dL} = p(B) - p(A)$$

Théorème de GREEN

$$\iint_S \vec{\nabla} \wedge \vec{A} \cdot \vec{n}\, dS = \oint_{\partial S} \vec{A} \cdot \vec{dl}$$

---

Identité de Gibbs : $dE = T dS - P dV$

Rappel : $df(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$

$f \longleftrightarrow E$

$x \longleftrightarrow S$

$y \longleftrightarrow V$

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

$S, V$ = variables canoniques de $E$

Les paires $(T, S)$ d'une part, et $(P, V)$ d'autre part, sont des variables conjuguées.

GRANDEURS INTENSIVES

GRANDEURS EXTENSIVES

La condition d'intégrabilité s'écrit :

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

PREMIERE RELATION DE MAXWELL

# Application de la transformation de LEGENDRE.

(on suppose que $E$ est une fonction strictement convexe de $S$ et $V$, autrement on doit faire à une généralisation de la transformation de Legendre. la transformation de LEGENDRE - FENCHEL)

$$\begin{tikzcd}
E(S,V) \arrow[r, leftrightarrow, "(V,P)"] \arrow[d, leftrightarrow, "(S,T)"'] & H(S,P) \arrow[d, leftrightarrow, "(S,T)"] \\
F(T,V) \arrow[r, leftrightarrow, "(V,P)"'] & G(T,P)
\end{tikzcd}$$

---

$$E - V\underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S}_{=-P} = E - V(-P) = E + PV \equiv H$$

Relation de Gibbs :

$$\begin{aligned} dH &= dE + d(PV) \\ &= dE + PdV + VdP \\ &= TdS - P\cancel{dV} + \cancel{PdV} + VdP \\ &= TdS + VdP \end{aligned}$$

Donc :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \text{et} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

De plus, la condition d'intégrabilité :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$ Relation de Maxwell ++

---

$$E - S\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = E - ST \equiv F$$ Énergie libre = Énergie de Helmholtz.

Relation de Gibbs :

$$dF = d(E - TS)$$

$$= dE - TdS - SdT$$

$$= \cancel{TdS} - PdV - \cancel{TdS} - SdT$$

$$= -PdV - SdT$$

On identifie $-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ et $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$.

Condition d'intégrabilité : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ Maxwell

---

Repartons de $H(S, P)$ :

$$H - S\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = H - ST \equiv G$$

Relation de Gibbs : $dG = d(H - ST)$

$$= dH - SdT - TdS$$

$$= \cancel{TdS} + VdP - SdT - \cancel{TdS}$$

$$= VdP - SdT$$

On trouve donc : $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \qquad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

La condition d'intégrabilité (Maxwell) : $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

---

La nature intensive ou extensive des grandeurs thermodynamiques a un rôle important lui aussi.

Ce rôle est mis en évidence par la théorie des fonctions homogènes.

On dira qu'une fonction $f$ de $N$ variables $x_1, x_2 \ldots x_N$ est une fonction homogène de degré $m$ si

$$\forall \lambda > 0, \quad f(\lambda x_1, \lambda x_2, \ldots, \lambda x_N) = \lambda^m f(x_1, x_2 \ldots x_N)$$

Exemple : une grandeur extensive $\Rightarrow m = 1$

une grandeur intensive $\Rightarrow m = 0$

Théorème d'Euler. soit $f$ une fonction de $N$ variables homogène de degré $m$, alors

$$\boxed{f(x_1, x_2, \dots, x_N) = m \sum_{i=1}^{N} x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_{j\neq i}}}$$

Ex : $f : (x,y) \longmapsto \sqrt{x^2+y^2}$

$\forall \lambda > 0$, $\forall (x,y)$, $f(\lambda x, \lambda y) = \sqrt{(\lambda x)^2 + (\lambda y)^2}$

$= \sqrt{\lambda^2}\sqrt{x^2+y^2}$

$= \lambda f(x,y)$

$= \lambda^1 f(x,y) \Rightarrow m = 1$

---

Pour étudier les mélanges, on ajoute les variables

$n_1, n_2, \dots, n_N$ / la composition en chacune des espèces

$E(S, V, n_1, \dots, n_N)$ $\quad$ $H(S, P, n_1, \dots, n_N)$

$F(T, V, n_1, \dots n_N)$ $\quad$ $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$

G est une $f^n$ homogène de degré 1 en $n_1 \dots n_N$

On applique le théorème d'Euler à G.

$$G = 1 \times \sum_{i=1}^{N} n_i \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}}_{=\bar{g}_i}$$

$$\Rightarrow \quad G = \sum_{i=1}^{N} n_i \, \bar{g}_i$$

On définit : $\mu_i = \bar{g}_i$ comme le POTENTIEL CHIMIQUE

On a donc :

Or, $G = H - TS \Rightarrow$

$H = E + PV \Rightarrow$

$F = E - TS \Rightarrow$

$$\boxed{\begin{aligned} G &= \mu_i n_i \\ H &= TS + n_i \mu_i \\ E &= TS - PV + n_i \mu_i \\ F &= -PV + n_i \mu_i \end{aligned}}$$