

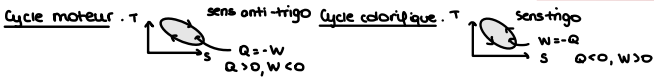
MACHINES THERMIQUES Processus

Isotherme	$T = \text{cte}$	Isentropique	$S = \text{cte}$
Isobare	$p = \text{cte}$	Adiabatique	absence de transfert de chaleur ($Q_a = 0$)
Isocore	$V = \text{cte}$		↳ si réversible → entropique

Variation d'une fonction d'état lors d'un cycle → $\Delta = 0$

CYCLE DE CARNOT → 2 processus isothermes → 2 processus adiabatiques

$$\Delta U = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{34} + \Delta U_{41} = 0 \quad \Delta U = W + Q = 0 \rightarrow W = -Q \quad \Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41}$$



PROCESSUS REVERSIBLE GAZ PARFAIT

$$\Delta U_{if} = \int_{U_i}^{U_f} dU = C_N R \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_N R (T_f - T_i) \quad \Delta H_{if} = \int_{H_i}^{H_f} dH = (C+1) N R \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = (C+1) N R (T_f - T_i)$$

Volume: Expansion ↗ contraction ↘ Pression: compression ↗ Décompression ↘

Processus réversibles adiabatiques

$$\Delta S_{if} = \int_{S_i}^{S_f} dS = 0 \quad Q_{if} = \int_{T_i}^{T_f} T dS = 0$$

$$W_{if} = \Delta U_{if} - Q_{if} = \Delta U_{if} = C_N R (T_f - T_i)$$

Processus réversibles isocore

$$\Delta S_{if} = \int_{S_i}^{S_f} dS = C_N R \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_N R \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

$$W_{if} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = 0 \quad Q_{if} = \Delta U_{if} - W_{if} = \Delta U_{if} = C_N R (T_f - T_i)$$

Processus réversibles isothermes

$$\Delta U_{if} = C_N R \int_{T_i}^{T_f} dT = 0 \quad \Delta H_{if} = (C+1) N R \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = 0$$

$$\Delta S_{if} = \int_{S_i}^{S_f} dS = (C+1) N R \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = (C+1) N R \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

$$Q_{if} = \Delta U_{if} - W_{if} = -W_{if} = N R T \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$W_{if} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -N R T \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

RENDREMENTS ET EFFICACITES

Rendements $\eta = -\frac{W}{Q^+}$ avec $0 < Q < Q^+ \Rightarrow 0 < \eta < 1$

Efficacité de chauffage $\epsilon^+ = -\frac{Q^+}{W} = \frac{1}{\eta}$ avec $0 < \eta < 1 \Rightarrow \epsilon^+ > 1$

Efficacité de refroidissement $\epsilon^- = \frac{Q^-}{W}$ avec $\epsilon^- < 0$

Cycle moteur de Carnot $\eta_c = 1 - \frac{T^-}{T^+} < 1 \quad \epsilon_c^+ = \frac{1}{\eta_c} = \frac{T^+}{T^+ - T^-} > 1$

$\epsilon_c^- = \frac{1 - \eta_c}{\eta_c} = \frac{T^-}{T^+ - T^-} > 0$

Cycle endversible moteur de Carnot irréversible

Rendement max $\eta_{ec} = -\frac{W}{Q^+} = \frac{Q^-}{Q^+} = 1 + \frac{Q^-}{Q^+} = 1 - \frac{T^-}{T^+} = 1 - \sqrt{\frac{T^-}{T^+}}$

A $T = \text{cte}$: $\Delta F_{if} = W_{if}$ (car $dF = -SdT - pdV = -pdV = SdW$)
 $\Delta H_{if} = Q_{if}$ (car $dH = dU + pdV = TdS - pdV + pdV = TdS = SdQ$)

A $p = \text{cte}$: $dH(S, p) = TdS + Vdp = TdS = SdQ$ (pas pdV car H pas fct de V)

Exam 2020: cycles gaz de Van der Waals

↳ Isotherme: $W_{if} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -N R T \ln \left(\frac{V_f - \frac{a}{p}}{V_i - \frac{a}{p}} \right) + N a \left(\frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$

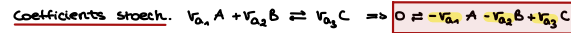
↳ Isotherme: $\Delta S_{if} = \frac{Q_{if}}{T}$

↳ Adiabatique: $\Delta H_{if} = H_f - H_i = (U_f + p_f V_f) - (U_i + p_i V_i) = \Delta U_{if} - p_f V_f + p_i V_i$

↳ $\epsilon^+ = -\frac{Q^-}{W} \rightarrow Q = \Delta U - W \rightarrow$ regarder si simplifications possibles avec $\Delta U = 0$?

CHIMIE ET ELECTROCHIMIE

REACTION CHIMIQUE



Avancement infinitésimal

$$d\xi_a = \frac{dn_A}{v_a} = \frac{dn_B}{v_b} = \dots$$

Quantité de substance

$$N_A(t) = N_A(0) + v_a \xi_a(t)$$

↳ avec n réactions chimiques (système fermé)

$$N_A(t) = N_A(0) + \sum_{a=1}^n v_a \xi_a(t)$$

Equilibre chimique

$$\sum_{A=1}^n \mu_A v_A = 0 \quad v_A = 1, \dots, n$$

à $T = \text{cte}$, $p = \text{cte}$

$$\Delta_a G = \frac{\partial G}{\partial \xi_a} = \sum_{A=1}^n \mu_A v_{A,a}$$

Entalpie de réaction

$$\Delta_a H = -T \frac{\partial \Delta_a G}{\partial T}$$

Atmosphère

$$\mu_a = - \frac{\partial G}{\partial \xi_a}$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Chaleur

$$Q_a = \Delta_a H$$

Potentiel chimique μ_A : A: substance électriquement neutre

Potentiel électrochimique $\bar{\mu}_A$: A: substance électriquement chargée

$$0 = -v_a A - v_b B + v_c C$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$N_A = v_a A$$

$$T S = \frac{1}{T} A \Omega \rightarrow A = - \frac{\partial G}{\partial \xi} = - \sum \mu_A v_A$$

$$\text{Equilibre chimique: } (A)B = 0$$

$$dQ_a = \frac{dN}{v_a} \rightarrow v_a = \frac{dN}{dQ_a}$$

Différentielle d'une variable:

$$dA(b, c) = \frac{\partial A}{\partial b} db + \frac{\partial A}{\partial c} dc$$

$$\hookrightarrow \text{ex: } F = U - TS \rightarrow dF = dU - TdS - SdT = (TdS + fdL) - TdS - SdT = fdL - SdT$$

Si possible, penser à factoriser par $(c+1)$

$$\hookrightarrow \text{ex: enthalpie gaz de Van der Waals: } H = U + pV = C_N R T - \frac{2N^2 a}{V} + \frac{N^2 b}{V - Nb} = (C+1) N R T - \frac{2N^2 a}{V} + \frac{N^2 b}{V - Nb}$$

Loi de conservation mécanique (moment cinétique) → $\Sigma \vec{r} \times \vec{p} = 0$

$$\text{Si on a } dH = SdQ \Rightarrow \Delta H_{if} = Q_{if}$$

$$Q_{if} = N \epsilon_{if} / \Delta f = \frac{Q_{if}}{\Delta f}$$

$$\text{Concentration: } c = \frac{p_0}{p}$$

$$\text{Maxwell: } \frac{\partial \mu_i(T, p, c_i)}{\partial p} = \frac{\partial \mu_i(T, p, c_i)}{\partial \mu_i}$$