

Echelles de température

I Notion de température

l'une des grandeurs physiques les plus délicates à mesurer en gal $\frac{1}{2}$ unité
par la même, équilibre thermique

II Eq. Thermique

ex. gaz parfait sa P et son V dépendent de la t° à laquelle il se trouve - l'état du gaz parfait dépend de 3 grandeurs: P, V, T

lorsque ces 3 grandeurs restent ctes au cours du temps, le syst. est en éq. thermique

on a $f(P, V, T) = 0$ gaz parfait $PV = nRT = 0$
équation d'état

une fois l'éq. thermique est réalisée, on mesure P & V et on en déduit la t°

III Thermomètres. échelle de température

$V = c_1 t^\circ + c_2$ P du gaz

$P = c_3 t^\circ + c_4$ V " "

$R \rightarrow f(t)$

ces grandeurs variant en fonction de la t° définissent un thermomètre

la relation qui lie une de ces grandeurs à la t° constitue une échelle de température

IV Différentes échelles de température

1. Echelle linéaire

l'échelle de t° est linéaire lorsque la grandeur

Y est une fonction du 1^{er} degré de la t
 a et b sont deux constantes : $Y = at + b$
 point fusion de la glace | $P = 1 \text{ atm}$ | t_0 | Y_0
 point ébullition de l'eau | $P = 1 \text{ atm}$ | t'_0 | Y'_0

$$Y_0 = at_0 + b$$

$$Y'_0 = at'_0 + b$$

$$a = \frac{Y'_0 - Y_0}{t'_0 - t_0}$$

$$b = Y_0 - \frac{Y'_0 - Y_0}{t'_0 - t_0} t_0$$

$$b = \frac{Y_0 t'_0 - Y'_0 t_0 - Y'_0 t_0 + Y_0 t_0}{t'_0 - t_0} = \frac{Y_0 t'_0 - Y'_0 t_0}{t'_0 - t_0}$$

échelle celsius $t_0 = 0^\circ \text{C}$ $t'_0 = 100^\circ \text{C}$

échelle Fahrenheit $t_0 = 32^\circ \text{F}$ $t'_0 = 212^\circ \text{F}$

qd l'écart entre les 2 points fixes est égal à 100
 on dit que l'échelle est linéaire et centigrade
 (échelle $^\circ \text{C}$)

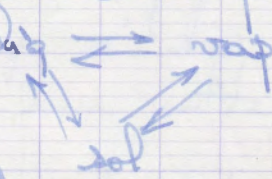
$$a = \frac{Y'_0 - Y_0}{100}$$

$$b = \frac{100 Y_0 - 0}{100} = Y_0$$

$$Y = \frac{(Y'_0 - Y_0)}{100} t + Y_0$$

2. Echelle absolue

On dit que l'échelle est absolue qd la grandeur
 thermométrique est $Y = AT$. Pour déterminer A , on
 n'a plus besoin que d'un seul point fixe.

pt triple de l'eau $\text{liq} \rightleftharpoons \text{vap}$
 $P = 99 \text{ mm Hg}$
 $t = -0,01^\circ \text{C}$


Si on maintient le volume d'un gaz par-
 fait CT $P = P_0 (1 + \beta t)$ $T = 273$

$$P = P_0 \beta \left(\frac{T}{\beta} + t \right)$$

$$P = AT$$

Kelvin

$$T = 273 + t$$

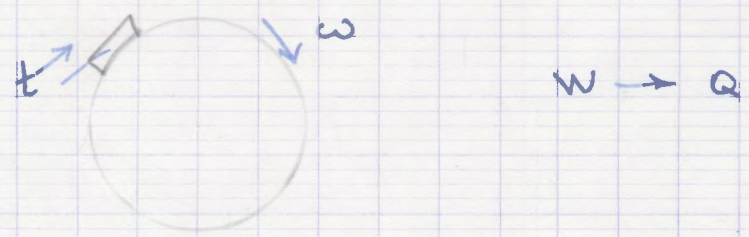
V Différents types d'échelles de t° avec 7 thermomètres

Propriété thermométrique	Grandeur thermométrique
gaz à $v = ct$	Pression
gaz à $P = ct$	Volume
résistance électrique	R
thermocouple	f.e.m
dilatation apparente d'un liquide	longueur
tension de vapeur	pression
(P exercée par un gaz sur son liquide)	
rayonnement	puissance

Toutes ces échelles sont a priori différentes.

VI Echelle thermodynamique

échelle naturel chaleur - travail Q & W



moten $Q \rightarrow W$
chimique

- 1^{er} principe équilibre Q - W
- 2^o principe la transformation $Q \rightarrow W$ n'est pas toujours possible - seulement dans certaines cond. : pour qu'un système puisse fournir du tra-

voilà, il faut qu'il reçoive une quantité de chaleur d'une source à $t^{\circ}\theta_1$ et doit rendre cette chaleur à une source froide $t^{\circ}\theta_2 < \theta_1$.
 Q_1 quant. de chaleur reçue de la source chaude θ_1
 Q_2 ———— rendue à ———— froide θ_2

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \quad \text{Rapport des } Q \text{ de chaleur} = \text{Rapport des } t^{\circ}$$

si Q_1 et Q_2 mesurables $\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2}$ mesurable

$\theta = kT$ prop à la t° des gaz parfaits
 \downarrow Kelvin.

\exists autant d'échelles linéaires centimales que d'échelles de t° .

Pour faire 1 mesure de t° on identifie l'éch. de t° à l'éch. des gaz parfaits.

Mesure des températures

I Echelle thermodynamique

= celle qui garantit les mesures de t°
échelles et thermomètres

1. Th. à gaz parfait

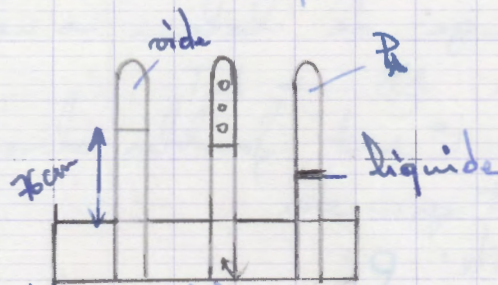
qd $1,5\text{ K} < T < 1400\text{ K}$ (on peut l'utiliser)

He $V = ct$ on mesure P

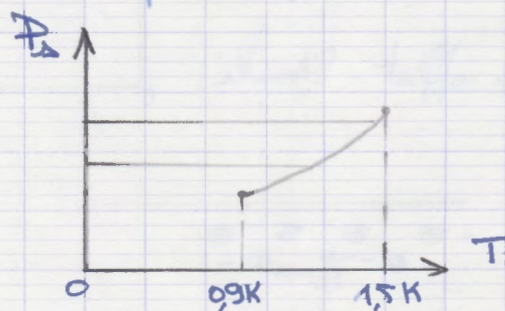
$T < 1,5\text{ K}$ He \rightarrow liquide

$T > 1400\text{ K}$ écarte à l'état gazeux parfait, difficultés pour trouver une enceinte, phénomène d'absorption par les surfaces: une partie du gaz passe à l'intérieur du métal

Entre $0,9\text{ K}$ et $1,5\text{ K}$ He liquide, on mesure la pression de vapeur saturante.



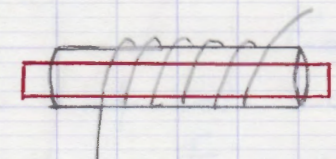
Th. gaz valable en fait pour l'hélium
P pression de vapeur saturante



P_s mesuré \rightarrow mesure de la t°
 $T < 0,9\text{ K}$ He totalement à l'état liquide

T_2 très faible et inverse

qq fractions de $K < T < 0,9 K \rightarrow$ propriétés magnétiques de la matière
 on réalise des désaimantations adiabatiques de la matière



$$B = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{N}{l} I$$

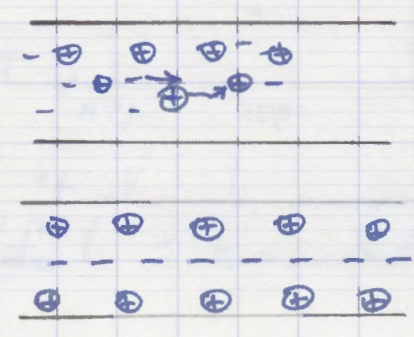
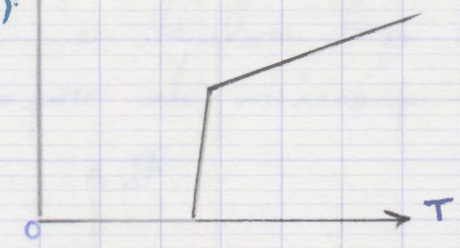
ind. magnétique \rightarrow aimanté qd on fait passer un courant
 pour le désaimanter, appliquer un champ magnétique en sens inverse

Si le matériau est isolé (ne fait pas échanger de la chaleur avec l'environnement), la désaimantation se fait avec libération de t° .
 pas d'échange de chaleur \rightarrow vel. adiabatique
 désaimantation $\Delta B \rightarrow \Delta T$

variations de t° sont faibles alors que les variations ΔB sont grandes
 supraconductivité $p \uparrow$

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

\Rightarrow * effet-Joule



on peut réaliser des champs magnétiques très intenses sans être gêné par l'effet-Joule
 → on peut même la T^0 au vois. de 0^0
 Extension vers les hautes températures:
 $T > 1400 \text{ K}$ propriétés du rayonnement



Flux du rayonnement émis par la source et reçu par le récepteur est caractérisé par la F_e de la source, et qui vient tomber sur le récepteur.
 $d\Phi = L \frac{dS \cdot dS' \cdot \cos\theta \cdot \cos\theta'}{r^2}$ facteur géométrique

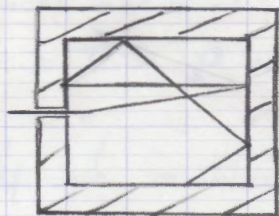
L coef. de proportionnalité caractéristique de la source = luminance $L = f(\lambda, T)$

λ long. d'onde du ray. émis par la source
 T temp de la source

en génl $L = f(\lambda, T, \theta)$ direction d'émission

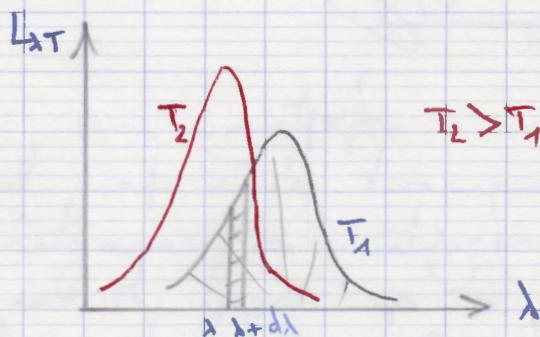
qd la source obéit à la loi de Kirchhoff, $L = f(\lambda, T)$ seulement.

On peut exprimer la luminance de n'importe quelle source à partir d'un corps parfait = corps noir (objet qui absorbe toutes les radiations et qui les émet toutes).



Si 1 ray. entre de l'enceinte, il se réfléchit
 à l'infini (miroirs car réflexion = 1)
 fente très petite \Rightarrow enceinte adiabatique
 Si on voit la face interne du corps noir, on
 observe toutes les radiations.

loi de Planck $L_{\lambda T} = c_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$



Luminance monochromatique

on se garde que les l. d'onde comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$
 à partir de la P. émise par le corps noir sur le
 détecteur, on détermine la luminance
 λ connue \rightarrow on en déduit T

Si on mesure la luminance de long. d'onde
 confondues $[P = \sigma T^4]$ loi de Stefan

Si on mesure la P. émise par le corps noir
 pour toutes les long. d'onde, on en déduit la T par
 la loi de Stefan.

II Mesure pratique de la température

1. Echelle légale ou internationale

273,15 K point d'ébullition O_2 $< T < 273,15$ K point fu-
 sion de la glace

\Rightarrow thermomètre à résistance de platine

$$R = R_0 [1 + \alpha t + \beta t^2]$$

$$R = \frac{\rho l}{S}$$

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha t)$$

$$l = l_0 (1 + \lambda t)$$

$$S = S_0 (1 + 2\lambda t)$$

$$l = l_0 (1 + \lambda t)$$

$$\square \lambda = l^2 = l_0^2 (1 + \lambda t)^2 = l_0 (1 + 2\lambda t) + \cancel{\lambda^2 t^2}$$

$$R = \rho_0 (1 + \alpha t) \frac{l_0 (1 + \lambda t) (1 - 2\lambda t)}{S_0}$$

$$R = R_0 [(1 + \alpha t)(1 + \lambda t)(1 - 2\lambda t)]$$

$$273^\circ 16 < T < 906^\circ 65$$

pt de fusion de l'antimoine Sb (métal)

$$R = R_0 [1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3]$$

$$906^\circ 65 < T < 1936^\circ 18 \text{ K}$$

pt de fusion de l'or

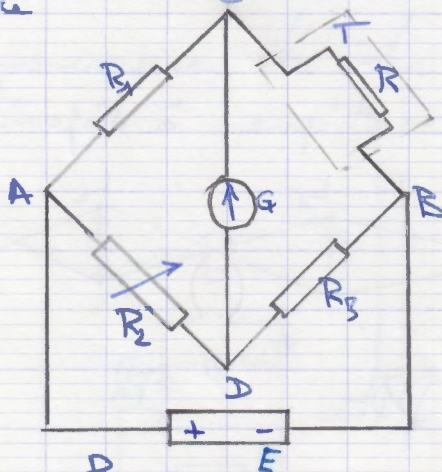
on mesure la f.e.m. d'un thermocouple constitué de 2 métaux: du platine pur et du platine + 10% de rhodium (Rh)

$$e = \alpha t + \beta t^2$$

Pour des $t^\circ > 21936^\circ \text{ K}$ on mesure grâce aux prof. du rayonnement.

2. Différents types de thermomètres

- résistance

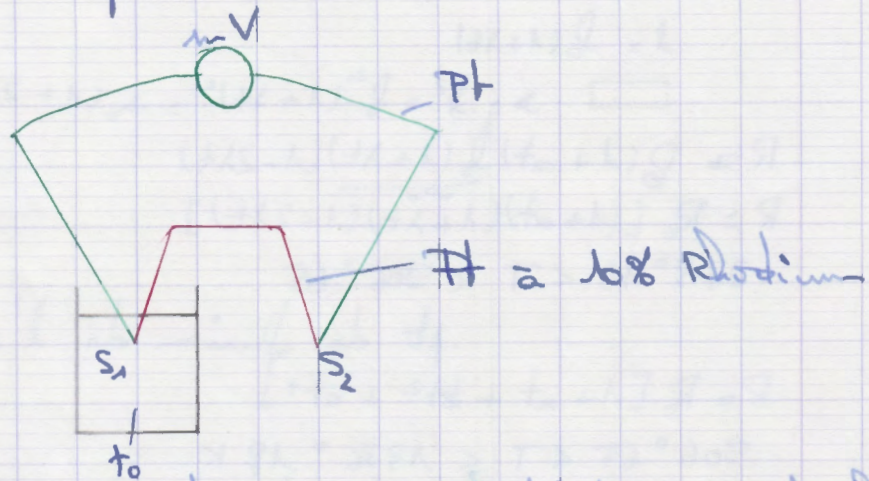


$$1^{eq.} \frac{R_1 R_3}{R_2} = R \rightarrow \text{mesure}$$

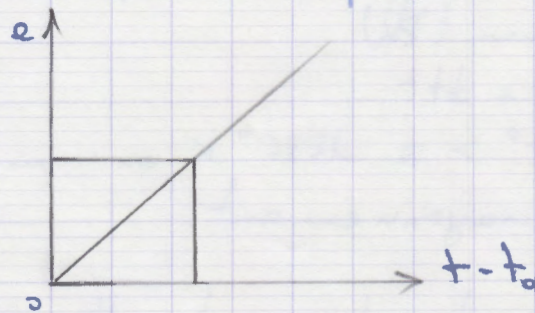
$E_{\text{thermoelectric}} = U_c - U_a$

$R_{\text{eq.}} \quad I = \frac{E_{\text{th}}}{R_{\text{eq}} + R_a}$

- thermocouple



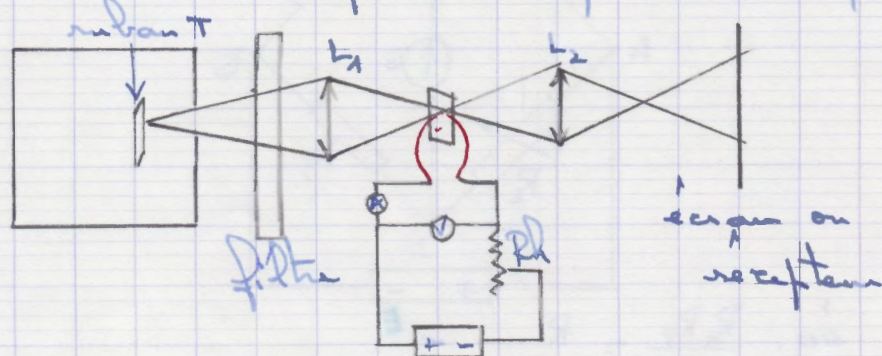
tant que soudure S_2 à la $t^{\circ} t_0$ par de f.e.m. si $t \neq t_0$ il apparaît une f.e.m. $e = at + bt^2$ a et b déterminées par étalonnage de l'ordre de 10^{-5} mV



- pyromètres

utilisent les lois du rayonnement

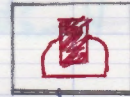
- monochromatique à disparition de filament



on fait varier l'intensité qui traverse le filament - pour une valeur de T , on mesure la luminance du filament et du ruban.

$$P = UI = G L_{\lambda T}$$

facteur géométrique



écran

λ imposé par le filtre \rightarrow on en déduit T

$$L_{\lambda T_0} = c_{\lambda} \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T_0}}$$

$$L_{\lambda T} = c_{\lambda} \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

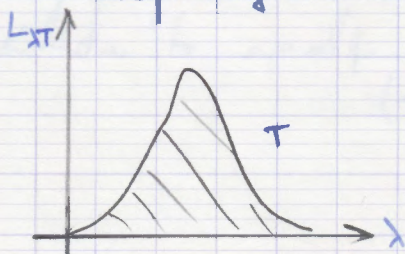
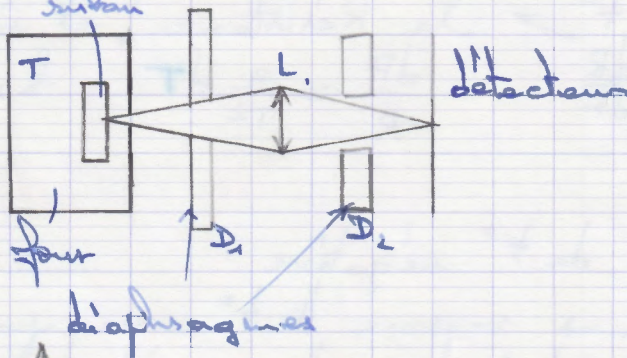
$$\frac{L_{\lambda T}}{L_{\lambda T_0}} = \epsilon = \text{puissance émise} < 1 = e^{-\frac{c_2}{\lambda} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]}$$

$$-\ln \epsilon = -\frac{c_2}{\lambda} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] = \frac{c_2}{\lambda} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

en pratique, lorsqu'on vise un corps noir, la T° affichée par le pyromètre est égale à la T° du corps. si le corps n'est pas un corps noir, la T_0 mesurée n'est pas la T° vraie du corps - on détermine la valeur de T par $-\ln \epsilon = \frac{c_2}{\lambda} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$ $T > T_0$

résumé

à radiation totale

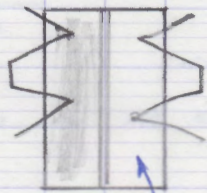


$$L_T = \propto T^4$$

$$P = L_T G = \sigma G T^4$$

facteur géom.

- bolomètre



filamentaire

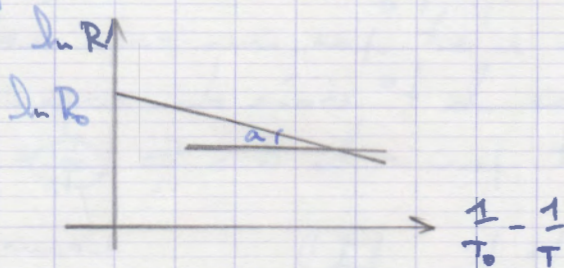
signal électrique proportionnel à la $P \propto T^4$ de la t° .

- thermistance : échantillon semi-conducteur de silicium ou de germanium

$$R = R_0 e^{a \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right]}$$

R lorsque $T = T_0 = 273K$ T en K

a dépend de la thermistance



lorsque la $t^\circ \rightarrow$ la Résistance \downarrow et inversement

$$k = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad \frac{dR}{R} = \frac{a}{T^2} dT \quad k = \frac{a}{T^2} < 0$$

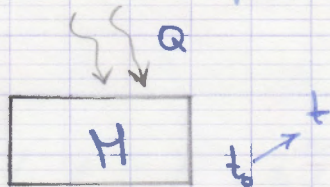
coef de température

C.T.N coef de t° négative
 thermistance \rightarrow mesure de t° avec une grande précision, inconvénient : plage d'utilisation limitée (une dizaine de $^\circ$).

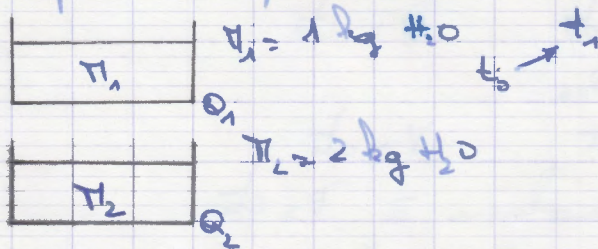
Calorimétrie

= mesure de l'énergie sous forme chaleur

I Définition des quantités de chaleur



lorsqu'un corps reçoit de la chaleur, sa t° augmente.



$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{m_2}{m_1}$$

on sait faire un rapport de masses \Rightarrow on sait mesurer un rapport de quantité de chaleur unité poids

II Différents types de quantités de chaleur

1. Chaleur massique

La ch. massique d'un corps représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse d'un corps pour l'élever de 1° .

$$dQ = m \cdot c \cdot dt \quad c \text{ en } J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$$

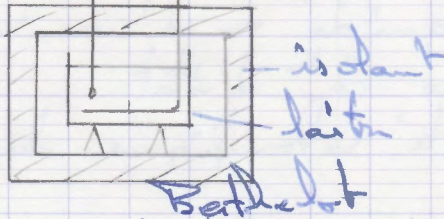
deux cas :

1) c est cte

$$L_v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

III Equations calorimétriques

1° Principe de l'égalité des échanges de chaleur calorimètre



Si on place à l'intérieur du cal 2 corps, celui qui se refroidit cède de la chaleur, celui qui se réchauffe enregistre de la chaleur, il y a conservation de la quantité de chaleur

la q de ch reçue est compté > 0

la q de ch fournie est compté < 0

$$\underline{\Sigma Q = 0}$$

2° Principe des transformations inverses

corps m \xrightarrow{c} t_a reçoit ou donne $Q = mc(t_a - t_b)$

inversement, lorsque le corps passe de t_a à t_b , il restitue la même quantité d'énergie

1 kg glace $\xrightarrow{0^\circ\text{C}}$ 1 kg d'eau $\xrightarrow{0^\circ\text{C}}$

inversement de l'état liq. à solide, il restitue la q de l_f

3° Equations calorimétriques

- sans ch d'état

$Q = mc(t_f - t_i)$ t_i calorimètre

m c

m t_f

lorsque la t° à l'intérieur du calorimètre s'élève elle se stabilise à la valeur t_f .

$$K(t_f - t_i) + m_{pe}(t_f - t_i) + m_{li}(t_f - t_i) = 0$$

permet de déterminer la chaleur massique d'un liquide ou d'un métal

- avec ch. d'état

K capacité calorifique du calorimètre
 M_e
 C_e

1) glace $t < 0$

2 cas : - toute la glace a fondu

- il reste de la glace

→ il reste de la glace $t_f = 0^{\circ}C$

m : masse de glace qui a fondu

$$K(0 - t_i) + M_e C_e (0 - t_i) + M_g (0 - t_i) + m L_f = 0$$

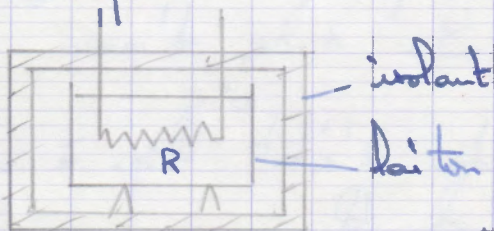
2) toute la glace a fondu ($t < 0$) $t_f > 0$

$$K(t_f - t_i) + M_e C_e (t_f - t_i) + M_g (0 - t) + M_l L_f + M_l C_l (t_f - 0) = 0$$

IV Différents types de calorimètres

- Benthelot

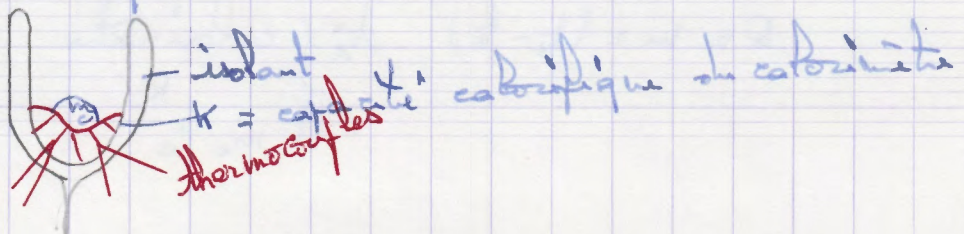
- électriques



chaleurs massiques de liquides → cal. électrique

- métalliques

→ ch. massiques de métaux



Metal mass m calor massique c

t_i temp initiale du calorimetre

t_f " finale " " "

$$mE(t_f - t_i) + K(t_f - t_i) = 0 \rightarrow \text{d'où } c$$

c qqa localiser $g. kg^{-1}. K^{-1}$

$$C_u = 420 g. kg^{-1}. K^{-1}$$

$$C_e = 4200 g. kg^{-1}. K^{-1}$$

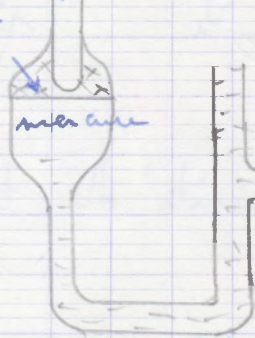
cal métallique évite les erreurs de vaporisation

- isotherme ou Bunsen

→ très petites quantités de chaleur $\approx g.$

liquide volatil

mélange
glace + eau
 $0^\circ C$



$$\Delta r = (d_0 - d)S$$

\uparrow \bar{P} Δm

évaporation du liq → condensation de glace autour du verre - on introduit la quantité ΔQ que l'on veut mesurer - fusion \Rightarrow variation de volume $d \rightarrow d'$

1 kg glace \rightarrow 1 kg eau
 $0^\circ C$ $0^\circ C$

$$\frac{1}{\rho_g}$$

$$\frac{1}{\rho_e}$$

ρ masse volumique

$$\Delta V = \frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_e} \rightarrow \Delta V$$

$$\Delta r = (d_0 - d)S \rightarrow \Delta Q$$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\Delta r}{\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_e}} = \frac{(d_0 - d)S}{\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_e}}$$

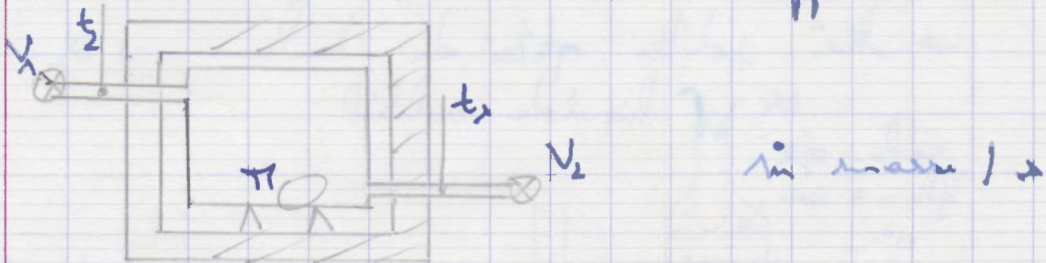
d_0 de précision de l'ordre de 0,5 mm
 → q de ch de l'ordre du gramme
 avantage : faibles q de ch - plus d'erreurs sur les mesures de t°

Pour améliorer la sensibilité, on remplace A_{H_2O}

$$A_{H_2O} = \rho_{H_2O} A_{H_2O}$$

insuffisante précision → q de $ch < q$

- cal. dynamique ou à circulation d'air
 essentiellement utilisé dans les applications biologiques



En échange : par unité de temps P_a
 $m C_p (t_2 - t_1) = P_a$

V Résultats concernant les chaleurs massiques

état gazeux - chaleur massique des gaz dépend

- 1) de la transformation qu'il subit
- 2) de son atomicité (nb d'atomes de la molécule)

gaz monoatomique | He
 | Ne
 | Ar

A $P = c^t$ $C_p = \frac{5}{2} R$ $R = 8,31 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 1 mol c^t des gaz parfaits

$C_v = \frac{3}{2} R$ à $v = c^t$
 1 mol

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$

$\gamma = \frac{5}{3}$

massique

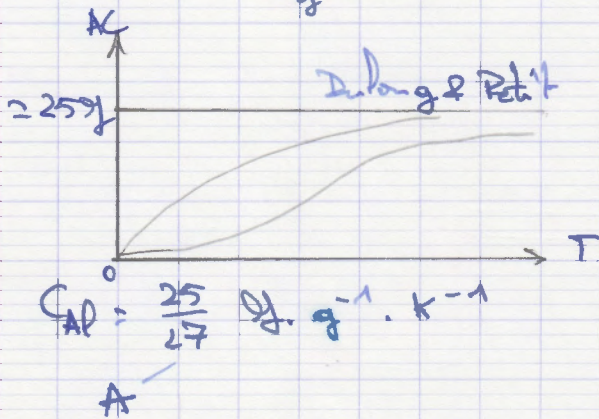
gaz diatomique

N_2
O_2
air

$T: ct$ $C_p = \frac{7}{2} R$
 $V: ct$ $C_p = \frac{5}{2} R$

état solide

à l'eau t° les métaux ont leur chaleur massique qui dépend de la t°
 vers la t° ambiante la chaleur massique se stabilise $AC \rightarrow \text{lin} \approx 25 \frac{J}{g}$

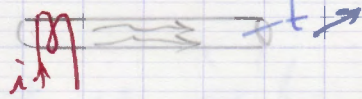


état liquide pas de loi générale
 eau \rightarrow ch massique très importante

Etude de la propagation de la chaleur

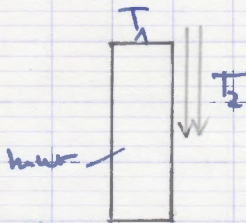
I Différents modes de propagation

- conduction



la ch. se propage le long du matériau

- convection



entre la paroi solide et le gaz, propagation par convection de la chaleur

fluide liq ou gazeux

- rayonnement

l'én. est transporté par une onde électromagnétique

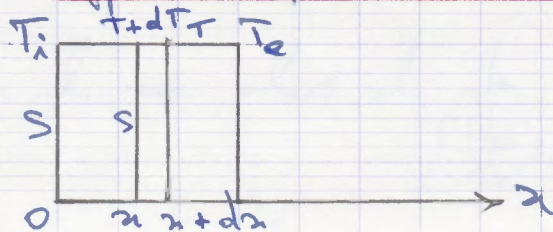
de ces 2 premiers cas, support matériel

rayonnement se propage même de vide

en pratique, les 3 modes de propagation coexistent et se font simultanément

II Conduction

1. Hypothèse fondamentale - loi de Fourier

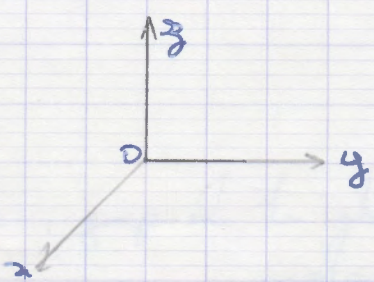


$T_x \rightarrow T_e$
 la loi de Fourier donne la P_e qui passe
 de la surf S à l'axe z à la surf. $S + ds$ à
 l'axe $z + dz$

$$P = -k S \frac{dT}{dz}$$

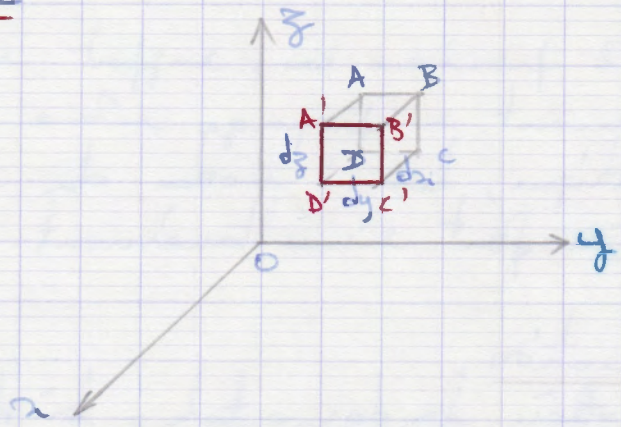
conductivité thermique

indique que l'énergie se propage de la surf
 à la T° la plus élevée vers la surf. à la T° la
 moins élevée
 en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$



$$P = -k \vec{n} \cdot \vec{q} = T S$$

2. Equation générale de la conduction thermique



P_e qui entre de la cube par la face ABCD

$$P_2 = -k dy dz \left(\frac{dT}{dx} \right)$$

4 P_x qui traverse la face avant

$$P_{x+d_x} = -k \, dy \, dz \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x+d_x}$$

P_x imaginaire :

$$-k \, dy \, dz \left[\left(\frac{dT}{dx} \right)_x - \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x+d_x} \right]$$

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x+d_x} = \left(\frac{dT}{dx} \right)_x + \left(\frac{d^2T}{dx^2} \right) dx$$

$$P_{x+d_x} = P_x + P_x' \, dx$$

$$k \frac{d^2T}{dx^2} \underbrace{dx \, dy \, dz}_{dv} = k \frac{d^2T}{dx^2} dv$$

$$k \left(\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} \right) dv = k \Delta T \, dv$$

ΔT la variation

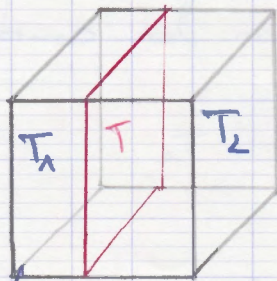
Ce parallélépipède reçoit de l'énergie $k \Delta T \, dv$, utilise cette énergie pour augmenter sa température

$$k \Delta T \, dv \, dt = \rho \, dv \, c \, dt$$

↑
masse volumique

$$\Delta T = \frac{\rho c}{k} \frac{dT}{dt}$$

Cas du régime permanent



Il y a régime permanent lorsque la t^a de cha-

cune des faces reste constante au cours du temps.
La P_e qui traverse les \pm faces est la même.

Cas particuliers où il y a création d'énergie au sein du matériau :

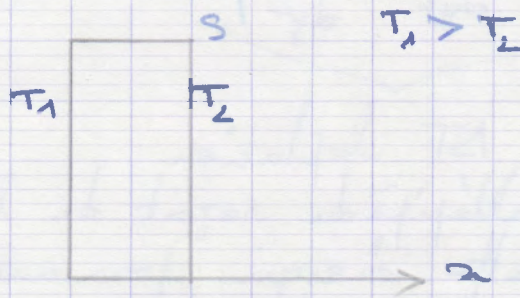
$$q_{dv} + k \Delta T dv = P_e \text{ provenant de la conduction} + P_g \text{ produite localement}$$

$$[q_{dv} + k \Delta T dv] dt = \mu c dv dT$$

$$k \Delta T + q = \mu c \frac{dT}{dt}$$

$$\Delta T = -\frac{q}{k}$$

3. Application: étude du mur de chaleur



on cherche à déterminer la P_e perdue par le mur, loi de Fourier $P_e = -kS \frac{dT}{dx}$

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0 \Rightarrow T = ax + b$$

a et b définies par les conditions aux limites

$$x = 0 \quad T = T_1 = b$$

$$x = e \quad T = T_2 = ae + T_1$$

$$a = \frac{T_2 - T_1}{e}$$

$$T = \frac{T_2 - T_1}{e} x + T_1$$

$$P = -kS \frac{T_2 - T_1}{e}$$

$$P = kS \frac{(T_1 - T_2)}{e}$$

$$T_1 - T_2 = \frac{1}{k} \frac{e}{S} P$$

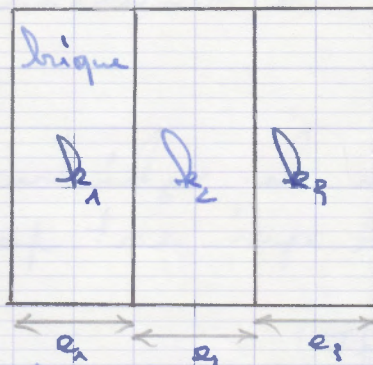
Résistance thermique = coefficient $\frac{1}{k}$

$$R = \frac{e}{kS}$$

coef de conductivité thermique

$$T_2 - T_1 = R P$$

$$V_2 - V_1 = RI$$



$$P = k_1 S \frac{(T_1 - T_2)}{e_1}$$

$$P = k_2 S \frac{(T_2 - T_3)}{e_2}$$

$$P = k_3 S \frac{(T_3 - T_4)}{e_3}$$

$$T_1 - T_2 = P \frac{e_1}{k_1 S}$$

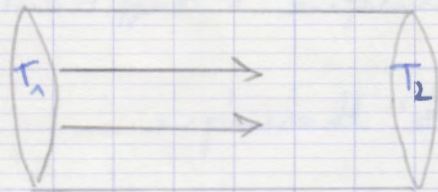
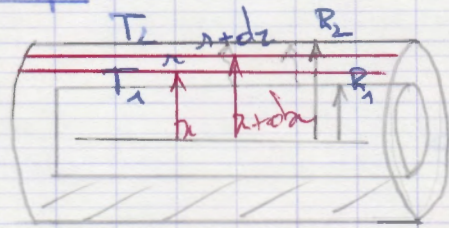
$$T_1 - T_4 = P \left[\frac{e_1}{k_1 S} + \frac{e_2}{k_2 S} + \frac{e_3}{k_3 S} \right]$$

$$T_2 - T_3 = \frac{P e_2}{k_2 S}$$

$$T_1 - T_4 = P \sum R_{th}$$

$$T_3 - T_4 = \frac{P e_3}{k_3 S}$$

Propagation dans un milieu à symétrie axiale -
lindrique :



P_1 qui traverse le matériau
 $P_1 = -kS \frac{dT}{dz}$

La P_1 qui entre par le cylindre de rayon r est égale à la P_2 qui sort par le cylindre de rayon $r+dr$.

$$P_1 = -k 2\pi r l \left(\frac{dT}{dz} \right)_r$$

$$P_2 = -k 2\pi (r+dr) l \left(\frac{dT}{dz} \right)_{r+dr}$$

$$-k 2\pi r l \left(\frac{dT}{dz} \right)_r = -k 2\pi (r+dr) l \left(\frac{dT}{dz} \right)_{r+dr}$$

$$= -(r+dr) \left[\left(\frac{dT}{dz} \right)_r + \frac{d^2T}{dz^2} dr \right]$$

$$r \left(\frac{dT}{dz} \right)_r = (r+dr) \left(\frac{dT}{dz} \right)_{r+dr} + r \frac{d^2T}{dz^2} dr + \frac{dT}{dz} dr + \frac{d^2T}{dz^2} dr^2$$

néglige

$$\frac{d(r \frac{dT}{dz})}{dz} = 0$$

$$r \frac{dT}{dz} = a \quad dT = a \frac{dz}{r}$$

$$\underline{T = a \ln r + b}$$

h entre les 2 cylindres varie suivant une loi logarithmique

$$T_1 = a \ln R_1 + b$$

$$T_2 = a \ln R_2 + b$$

$$T_1 - T_2 = a(\ln R_1 - \ln R_2)$$

$$a = \frac{T_1 - T_2}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}$$

$$b = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{\ln R_1 - \ln R_2} \ln R_1$$

$$h = \frac{T_1 \ln R_1 - T_2 \ln R_2 - T_1 \ln R_1 + T_2 \ln R_1}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}$$

$$T = \frac{T_1 - T_2}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \ln r + \frac{T_2 \ln R_1 - T_1 \ln R_2}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}$$

$$P = -kS \frac{dT}{dr} = -kS \frac{dT}{dr} = -k 2\pi r l \left(\frac{T_1 - T_2}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \right) \frac{1}{r}$$

$$P = 2\pi k l \frac{T_1 - T_2}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}$$

$$T_1 - T_2 = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{2\pi k l} P$$

$$R_h = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{2\pi k l}$$



$$R = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{2\pi k l}$$

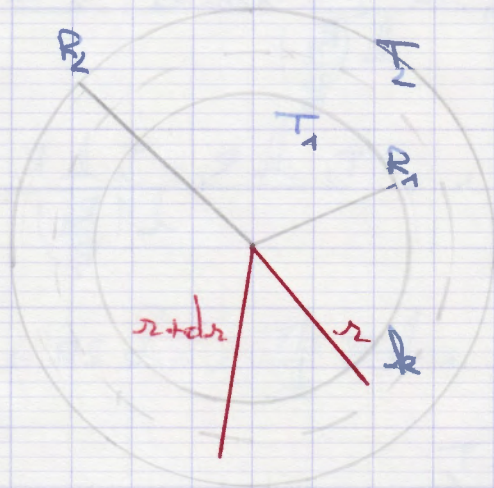
$$\Rightarrow P = -kS \frac{dT}{dr} \text{ ou } \frac{dT}{dr}$$

$$2) \Delta T = 0$$

$$\Delta T = -\frac{q}{k}$$

symétrie	T	P	
mur	$T = ar + b$	$P = kS \frac{(T_1 - T_2)}{e}$	$\left. \begin{array}{l} T_1 \text{ } ^\circ \text{ la + 'elevé'} \\ T_2 \text{ } ^\circ \text{ la + basse} \end{array} \right\}$
cylindre	$T = a \ln r + b$	$P = 2\pi k l \frac{(T_1 - T_2)}{\ln(R_2/R_1)}$	

Propagation dans un milieu à symétrie sphérique



$$dP_r = -k 4\pi r^2 \left(\frac{dT}{dr} \right)_r$$

$$dP_{r+dr} = -k 4\pi (r+dr)^2 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r+dr}$$

$$T = \frac{A}{r} + B$$

$$P = 4\pi k (T_1 - T_2) \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1}$$

$$-k 4\pi r^2 \left(\frac{dT}{dr} \right)_r = -k 4\pi (r + 2r dr + dr^2) \left[\left(\frac{dT}{dr} \right)_r + \frac{dT}{dr^2} dr \right]$$

$$r^2 \frac{dT}{dr} = r^2 \frac{dT}{dr} + r^2 \frac{d^2T}{dr^2} dr + 2r \frac{dT}{dr} dr$$

$$+ 2r \frac{d^2T}{dr^2} dr^2 + \frac{dT}{dr} dr^2 + \frac{d^2T}{dr^2} dr^3$$

néglige

$$r^2 \frac{d^2T}{dr^2} + 2r \frac{dT}{dr} = 0$$

$$\frac{d[r^2 \frac{dT}{dr}]}{dr} = 0$$

$$r^2 \frac{dT}{dr} = A \quad \frac{dT}{dr} = \frac{A}{r^2}$$

$$T = \frac{a}{r} + b$$

$$T_1 = \frac{a}{R_1} + b$$

$$T_2 = \frac{a}{R_2} + b$$

$$T_1 - T_2 = a \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$$

$$a = (T_1 - T_2) \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

$$T_1 = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \frac{(T_1 - T_2)}{R_1} + b$$

$$b = \frac{T_1(R_2 - R_1) - R_2(T_1 - T_2)}{R_2 - R_1} = \frac{T_1 R_2 - T_1 R_1 - T_1 R_2 + R_2 T_2}{R_2 - R_1}$$

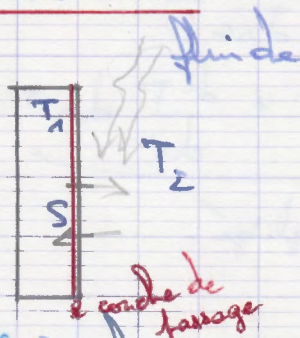
$$b = \frac{T_2 R_2 - T_1 R_1}{R_2 - R_1}$$

$$T = \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} \frac{(T_1 - T_2)}{r} + \frac{T_2 R_2 - T_1 R_1}{R_2 - R_1}$$

$$P = -kA \frac{dT}{dr} = +kA \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1} \frac{(T_1 - T_2)}{r^2}$$

$$P = \frac{4\pi k R_1 R_2}{R_2 - R_1} (T_2 - T_1)$$

III Convection



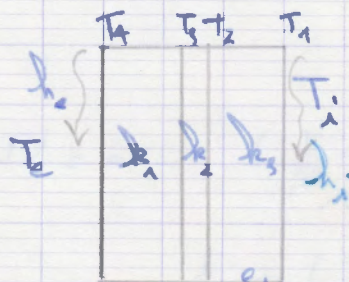
coef de convection ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)

$$P = h S (T_1 - T_2)$$

Par échangei
matériau à la t° la plus élevée \rightarrow
mat. à la t° la plus faible

h { surface fluide
régime d'écoulement { laminaire
turbulent

En pratique, la ph de conduction & convection se produisent de manière simultanée.
transfert de chaleur \rightarrow tenir compte des deux



Par échangei par convection $P = h_1 S (T_1 - T_1)$ (int)
conduction $P = k_1 \frac{S}{e_1} (T_1 - T_2)$
 \downarrow
 $P = k_2 \frac{S}{e_2} (T_2 - T_3)$
 \downarrow
 $P = k_3 \frac{S}{e_3} (T_3 - T_4)$
convection $P = h_2 S (T_4 - T_2)$ (ext)

$$T_1 - T_1 = \frac{P}{h_1 S}$$

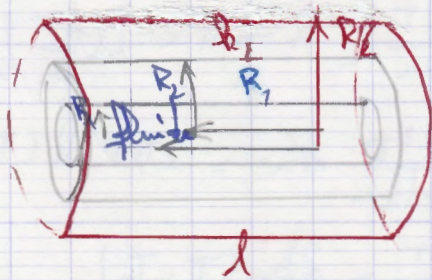
$$T_1 - T_2 = \frac{P e_1}{k_1 S}$$

$$T_2 - T_3 = \frac{P e_2}{k_2 S}$$

$$T_3 - T_4 = \frac{P e_3}{k_3 S}$$

$$T_4 - T_2 = \frac{P}{h_2 S}$$

$$T_i - T_e = \frac{P}{S} \left[\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e} + \frac{R_1}{k_1} + \frac{R_2}{k_2} + \frac{R_3}{k_3} \right]$$



$$P = h_i \cdot 2\pi R_1 l (T_i - T_1)$$

$$T_i - T_1 = \frac{P}{h_i 2\pi R_1 l}$$

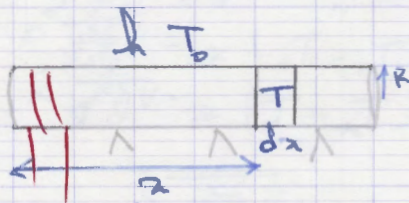
$$P = 2\pi k_1 l \frac{T_1 - T_2}{\ln \frac{R_2}{R_1}}$$

$$P = 2\pi k_2 l \frac{T_2 - T_3}{\ln \frac{R_2}{R_1}}$$

$$T_i - T_e = \frac{P}{2\pi l} \left[\frac{1}{h_i R_1} + \frac{1}{h_e R_2} + \frac{\ln \frac{R_2}{R_1}}{k_1} + \frac{\ln \frac{R_3}{R_2}}{k_2} \right]$$

Mesure des coefficients \$h\$ et \$k\$

on ne peut pratiquement pas les mesurer séparément



thermocouple \$\Rightarrow T_0\$ en \$x\$ points de la tige
du assez petit \$\Rightarrow T = ct\$

qd le régime permanent est établi, la \$T_0\$ a une
absolue 2 dimensions \$ct\$ au cours du temps

$$P_x = -k \pi R^2 \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad \text{par régime}$$

$$P_{x+dx} = -k \pi R^2 \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x+dx}$$

$$P = \int_{\text{surface}} 2\pi R dx (T - T_0) \quad \left. \begin{array}{l} \text{par perdue} \end{array} \right\}$$

$$-k \pi R^2 \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z+dz} = -k \pi R^2 \left(\frac{dT}{dz} \right)_z + l 2\pi R dz (T - T_0)$$

$$-k \pi R^2 \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z+dz} + k \pi R^2 \left[\left(\frac{dT}{dz} \right)_z + \frac{dT}{dz} dz \right] = 2\pi R l (T - T_0) dz$$

$$k \pi R^2 \frac{d^2 T}{dz^2} dz = 2\pi R l (T - T_0) dz$$

$$\frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{2l}{Rk} (T - T_0)$$

$$\frac{d^2 (T - T_0)}{dz^2} = \frac{2l}{Rk} (T - T_0)$$

$$\frac{d^2 u}{dz^2} = \omega^2 u$$

$$u = A e^{\omega z} + B e^{-\omega z}$$

$$T - T_0 = A e^{\sqrt{\frac{2l}{Rk}} z} + B e^{-\sqrt{\frac{2l}{Rk}} z}$$

$$A = 0$$

A et B déterminés par les phénomènes physiques

$$z = 0 \quad T = T_1 \quad B = T_1 - T_0$$

$$T_1 - T_0 = (T_1 - T_0) e^{-\sqrt{\frac{2l}{Rk}} z}$$

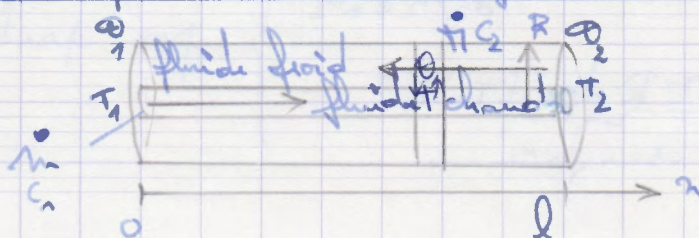
$$T_2 - T_0 = (T_1 - T_0) e^{-\sqrt{\frac{2l}{Rk}} l}$$

$$\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} = e^{-\sqrt{\frac{2l}{Rk}} l}$$

$$T_2 - T_0$$

$$\ln \left(\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} \right) = l \sqrt{\frac{2l}{Rk}}$$

Principe de l'échange de chaleur



les 2 fluides sont à courants // ou à contre courant
 on se place à l'abscisse x et on isole une tranche dx
 les 2 fluides échangent de la chaleur par convection

$$h 2\pi r dx (T - \Theta) = -\dot{m} c_1 dT = +\dot{m} c_2 d\Theta$$

↑ diminution de T
↑ augmentation de Θ

$$-\dot{m} c_1 dT = \dot{m} c_2 d\Theta \quad \text{on intègre entre } 0 \text{ et } x$$

$$-\dot{m} c_1 (T - T_1) = \dot{m} c_2 (\Theta - \Theta_1)$$

$$T - T_1 = -\frac{\dot{m} c_2}{\dot{m} c_1} (\Theta - \Theta_1)$$

$$\Theta - \Theta_1 = -\frac{\dot{m} c_1}{\dot{m} c_2} (T - T_1)$$

$$\Theta = \Theta_1 - \frac{\dot{m} c_1}{\dot{m} c_2} (T - T_1)$$

$$h 2\pi r dx \left(T - \Theta_1 + \frac{\dot{m} c_1}{\dot{m} c_2} T - \frac{\dot{m} c_1}{\dot{m} c_2} T_1 \right) = -\dot{m} c_1 dT$$

$$2\pi r h dx \left[T \left(1 + \frac{\dot{m} c_1}{\dot{m} c_2} \right) - \left(\Theta_1 + \frac{\dot{m} c_1}{\dot{m} c_2} T_1 \right) \right] = -\dot{m} c_1 dT$$

α
 β

$$\omega = \frac{2\pi r h}{\dot{m} c_1}$$

$$-\omega dx = \frac{dT}{\alpha T - \beta}$$

$$\frac{1}{\alpha} \left[\ln(\alpha T - \beta) \right]_{T_1}^T = [-\omega x]_0^x$$

$$\ln \left| \frac{\alpha T - \beta}{\alpha T_1 - \beta} \right| = -\alpha \omega x$$

la T^0 de sortie dépend :

- de la longueur de la canalisation
- de α et β
- du coef de convection entre les 2 fluides

la T^0 varie suivant 1 loi exponentielle

Les transformations thermodynamiques

I Equilibre thermodynamique et équation d'état

- eq. thermique

un système est en équilibre thermique lorsque les \neq parties du système sont à la même T° que celle du milieu extérieur

- eq. mécanique $\left\{ \begin{array}{l} \sum \vec{F} = \vec{0} \\ \sum \vec{\tau} = \vec{0} \end{array} \right.$

- eq. chimique

lorsque la composition chimique d'un système reste constante

- eq. thermodynamique lorsque ces 3 équilibres sont réalisés

qd il ne faut y avoir réaction chimique \rightarrow 2 des eq. suffisent

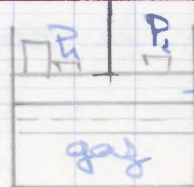
qd l'eq. therm. est réalisée, les paramètres qui caractérisent le système vérifient une relation qui est l'équation d'état.

$PV = nRT$ gaz parfait

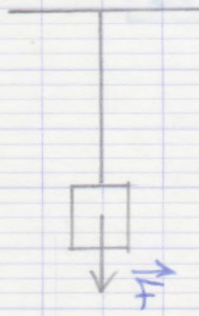
$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = nRT$ gaz réel

$\frac{d(P, V, T)}{dP, dV, dT}$ eq. therm. constante \rightarrow prévoir comment évolue le système lorsque plusieurs paramètres varient.

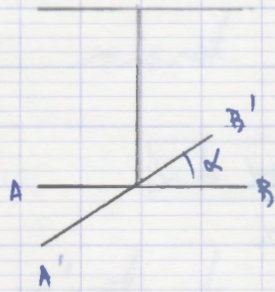
II Transformations réversibles et irréversibles



- piston $\left\{ \begin{array}{l} \text{eq.} = P_{\text{int}} \text{ à l'intérieur} \\ = P_{\text{ext}} \text{ à l'extérieur} \end{array} \right.$



$$dQ = C dT + \alpha dF$$

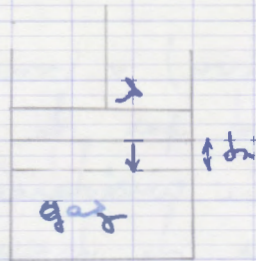


$$dQ = C dT + \alpha d\alpha$$

file dq quantité d'électricité
 $dQ = C dT + \alpha dq$

IV Expression du travail mis en jeu dans une transformation

- Travail des forces de pression



$$dW = P dx$$

$$dW = P dV \text{ en vol. absolue}$$

$\rightarrow dx = \text{vol. balayé}$

énergie reçue par le système > 0

énergie fournie < 0

compression $dW > 0$ gaz reçoit du travail

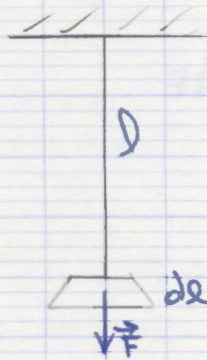
$$dV < 0$$

détente $dW < 0$ $dV > 0$

$$dW = -P dV$$

- Travail des forces de traction

$$dW = F \cdot dl$$



- Travail des forces de torsion

$$dW = \Gamma d\alpha$$

$$J_b = \Gamma \alpha$$

Γ couple de torsion



- Travail des forces électriques

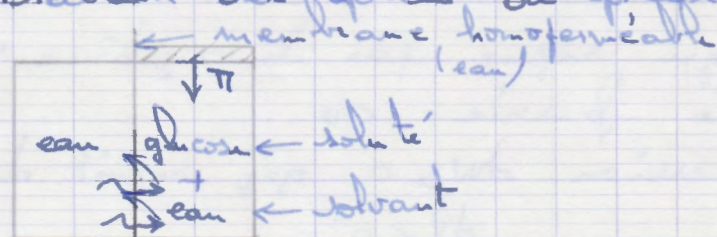
file f.e.m E

est l'action du champ électromoteur, de $\ominus \rightarrow \oplus$

$$dW = E dq$$

$dW = (\text{variable intensive}) \times (\text{variable extensive})$
 ne dépend pas de la quantité de matière considérée

- Travail des forces de pression osmotique



au cours du temps, eau \rightarrow et C \downarrow
 pour empêcher la dilution, appliquer une pression $\Pi =$ pression osmotique

$$\pi = RT \frac{c}{M}$$

c concentration de la solution en $g.l^{-1}$

M masse molaire du soluté

R de des gaz parfaits

$T = \Theta$ en K

$$dW = \pi dc$$

II Coefficients de dilatation et de compressibilité d'un fluide

1. coef. de dilatation

gaz | P et
 $V \rightarrow V + dV$
 $T \rightarrow T + dT$

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

coef de dilatation

2. coef. d'augmentation de pression

gaz | $P \rightarrow P + dP$
 V et
 $T \rightarrow T + dT$

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT}$$

coef. d'augmentation de pression

3. coef de compressibilité

$$V \rightarrow V + dV$$

$$P \rightarrow P + dP$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$$

coef de compressibilité

signe - provient de la variation en sens inverse de P et V

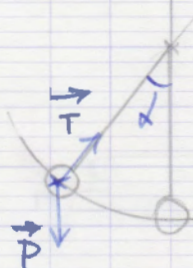
Δ

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

la fonction f est de la forme d'une
telle totale exacte \rightarrow fonction d'état, avec
 $df = A dx + B dy$, on a $\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$.

Etude du premier pfe

I Conservation de l'énergie mécanique système isolé $E_m = E_c + E_p = ct$



système { fil
masse isolé
terre

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

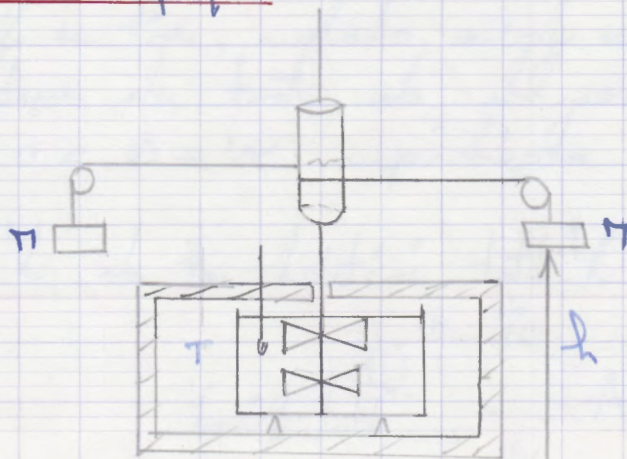
$$m g l (1 - \cos \alpha) = E_p$$

$$E_m = E_c + E_p = ct$$

II Conservation de l'énergie calorifique

→ pfe de l'égalité des échanges de chaleur de l'ensemble isolé, lorsque 2 corps échangent de la chaleur, la Q de ch prise par le corps qui s'échauffe est égale à la Q de ch cédée par le corps qui se refroidit.
⇒ conservation de la Q de chaleur

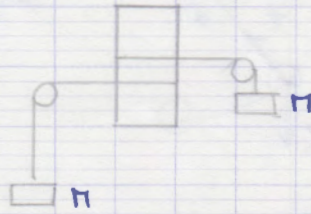
III Equivalence entre énergie mécanique et éner- gie calorifique



$$T \rightarrow T + dT$$

travail fourni $W = 2Mgh = W_e + W_i + E_c$
 travail des forces de frottement à l'est.
 à l'int

ou mesure la vitesse des masses à l'arrivée au est $\rightarrow E_c$



① $mgh = W_e + E_c$

②-② $W_i = 2Mgh - mgh$
 μ capacité calorifique total du calorimètre
 $Q = \mu \Delta T$ q'té de chaleur ayant appart

$\frac{W_i}{Q} = \epsilon = 1$

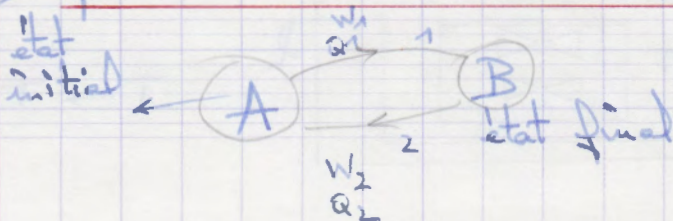
W^Q et Q sont 2 formes de la même grandeur = Energie
 par convention rapport = 1

IV Premier principe

système isolé | W méc.
 | Q cal.

les \neq parties du système peuvent échanger de l'énergie soit en forme chaleur, soit en forme travail.
 Si l'ensemble de tout le système est isolé la somme algébrique $W + Q = 0$

V Type de l'état initial et de l'état final



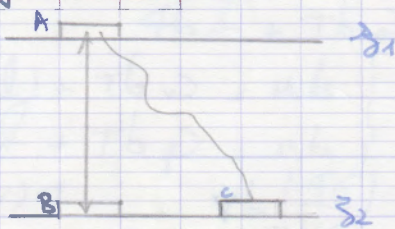
on suppose que les 2 transformations sont réversibles

on fait considérer que le système est idéal

$$\Rightarrow W_1 + Q_1 + W_2 + Q_2 = 0$$

$W_1 + Q_1 = -(W_2 + Q_2)$ ne dépend que de A et B
bilan énergétique pour faire passer le syst. de l'état A à l'état B par la transformation 2

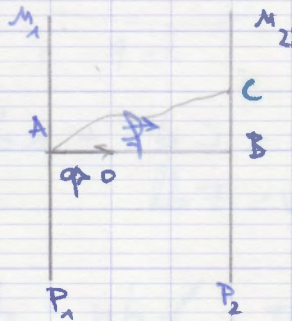
VI Energie interne



$$W = mg(z_1 - z_2) = m [u_1 - u_2]$$

ne dépend pas du chemin suivi

$U = qz$ potentiel gravifique



La somme alg $W + Q$ qui ne dépend pas de la transformation mais uniquement des états A et B est égale à $U_2 - U_1$

$U =$ énergie interne définie à une de près

$$\boxed{dU = dW + dQ}$$

Propriétés de la forme différentielle de l'énergie interne:

1. La variation de U ne dépend que des états initiaux des transformations

U est alors une fonction d'état

La forme \neq tielle est \neq tielle totale exacte
écriture mathématique du 1^{er} pp se établit en énonçant que l' E interne est \neq tielle totale exacte

2. Expression des formes \neq tielles de l' E interne

fluide: $dQ = c_v dT + l dv$

$$dQ = G dT + h dP$$

$$dW = -P dv$$

$$dU = G dT + (l - P) dv$$

$$dU = G dT + h dP - P dv$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T dv \quad P(V, T)$$

$$dU = G dT + h \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT + h \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T dv - P dv$$

$$dU = \underbrace{[G + h \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v]}_{c_v} dT + \underbrace{[h \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T - P]}_{l - P} dv$$

traction d'un fil $dQ = c dT + a dF$

$$dW = F dl$$

$$dU = c dT + a dF + F dl$$

fil de torsion $dU = c dT + l dx \quad dW = T \alpha dx$

$$dU = c dT + (l + T \alpha) dx$$

VII Fonction enthalpie

système constitué par des fluides
ensemble des transformations à $P = cte$

$$dU = dQ - P dv$$

$$d(PV) = PdV + VdP \quad P = \text{cte}$$

$$dU = dQ - d(PV) \quad \neq 0$$

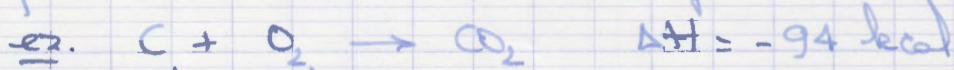
$$dQ = dU + d(PV) = d[U + PV]$$

$$H = U + PV = \text{fonction enthalpie}$$

U / fonctions d'état \Rightarrow H fonction d'état
 PV

Pour traduire la 1^{re} loi, on peut indifféremment écrire que la fonction U est une 1^{re} différentielle exacte ou que la f. H est 1^{re} différentielle totale exacte.

qu'il de chaleur mise en jeu $\Delta Q = \Delta H \quad P = \text{cte}$



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

$$= dQ - PdV + PdV + VdP$$

$$\boxed{dH = dQ + VdP}$$

Application du 1^{er} principe aux gaz parfaits

I Equation d'état

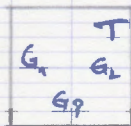
$$T = cte \Rightarrow PV = cte$$

$$V = cte \Rightarrow P = P_0(1 + \beta t)$$

$$P = cte \Rightarrow V = V_0(1 + \beta t)$$

$$PV = nRT$$

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



Pression partielle = p. développée par le gaz en soufflant qu'il occupe tout le volume

$$P_1 V = n_1 RT$$

$$P_2 V = n_2 RT$$

$$P_i V = n_i RT$$

$$P_3 V = n_3 RT$$

$$(P_1 + P_2 + P_3) V = (n_1 + n_2 + n_3) RT$$

$\frac{P_i}{P}$ fraction totale de moles

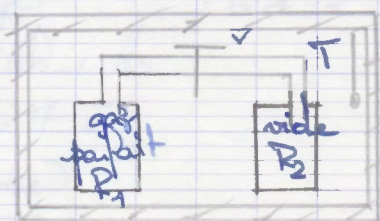
$$PV = n RT$$

$$P_i V = n_i RT$$

$$P_i = \frac{n_i}{n} P$$

\Rightarrow fraction molaire

II Energie interne d'un gaz parfait : loi de Joule



Quand on ouvre la valve, le gaz se détend du 2nd réservoir. D'expa monte que du l'enceinte, la T° ne varie pas.

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

$$\Delta U = \underset{0}{\Delta Q} - P \Delta V = 0$$

" " enceinte isolée

$$\Rightarrow U = C_p = f(T)$$

Si de plus: l'én. interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$dU = dQ + dW$$

$$dU = dQ - PdV$$

$$dQ = C_v dT + PdV$$

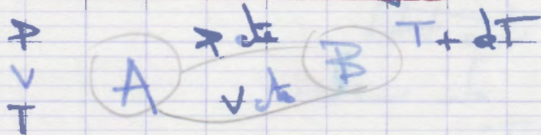
$$dU = C_v dT + (P - P) dV$$

\downarrow
 $= P$

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T$$

III Relation de Mayer



la variation de U est la même puisqu'elle ne dépend pas de la transformation

$$dQ = C_p dT + PdV$$

$$dU = C_p dT + \underset{=0}{PdV} - PdV = C_v dT$$

$$(C_p - C_v) dT = PdV = R dT$$

$$PV = RT$$

$$PdV + VdP = R dV$$

\downarrow
 $= 0$

$$C_p - C_v = R$$

de Mayer \rightarrow à v et \rightarrow à P et \rightarrow

$$C_p - C_v = \frac{R}{\gamma}$$

Mayer

IV Enthalpie d'un gaz parfait

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

$$H = U + PV$$

$$dH = C_v dT + R dT = (C_v + R) dT$$

$$R = C_p - C_v$$

$$dH = C_p dT$$

$$dH = n C_p dT$$

$$\Delta H = n C_p \Delta T$$

V Différentes transformations subies par un gaz parfait

isobare $P = \text{cte}$

isochore $V = \text{cte}$

isotherme $T = \text{cte}$

adiabatique $Q = \text{cte}$

ΔQ quantité de chaleur mise en jeu

ΔW variation de travail

ΔU " " d'én. interne

ΔH " " d'enthalpie

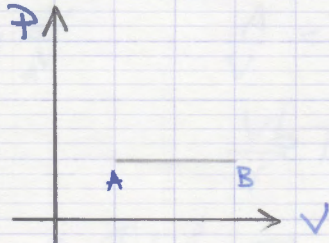
↳ tr. isobare

$$dQ = C_p dT + n dP$$

$$\Delta Q = C_p (T_2 - T_1) = 0$$

$$dW = -P dV$$

$$W = -P(V_2 - V_1) = -R(T_2 - T_1)$$



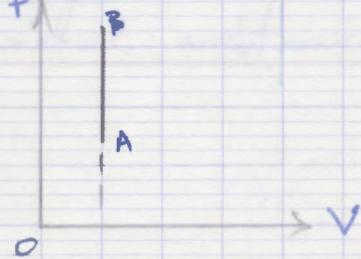
$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1) = \Delta Q + \Delta W = C_p (T_2 - T_1) - R (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = (T_2 - T_1) [C_p - C_v + C_v]$$

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

transformation	ΔQ	ΔW	ΔU	ΔH	ΔS
isobare	$C_p (T_2 - T_1)$	$-P(V_2 - V_1)$	$C_v (T_2 - T_1)$	$C_p (T_2 - T_1)$	$C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$
isochore	$C_v (T_2 - T_1)$	0	$C_v (T_2 - T_1)$	$C_p (T_2 - T_1)$	$C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$
isotherme	$RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ ou $RT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$	$-RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ ou $-RT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$	0	0	$R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ ou $R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$
adiabatique	0	$\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$	$C_v (T_2 - T_1)$	$C_p (T_2 - T_1)$	0

2) T_1 isochore



$$dQ = C_v dT + \frac{dU}{dT} = 0$$

$$dW = -P dV = 0$$

$$\Delta Q = C_v (T_2 - T_1)$$

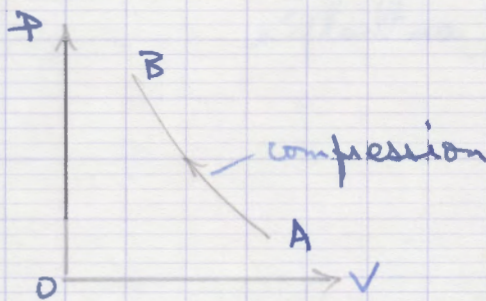
$$\Delta W = 0$$

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = C_v (T_2 - T_1) + R(T_2 - T_1) = C_p (T_2 - T_1)$$

3) T_1 isotherme



$$PV = RT = \text{cte}$$

$$P = \frac{A}{V}$$

$$\frac{P_A V_A}{P_A} = \frac{P_B V_B}{P_A} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B}$$

$$dW = -P dV$$

$$W_A^B = \int_A^B -P dV = \int_A^B -RT \frac{dV}{V}$$

$$W_A^B = -RT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -RT \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right)$$

compression $W > 0$

détente $W < 0$

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

4) tr. adiabatique

= tr. qui s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur

$$dq = C_V dT + PdV = 0$$

gaz parfait $d = P \quad dW = -PdV$

$$dU = dq + dW = C_V dT + (d - P)dV$$

$$C_V dT + PdV = 0$$

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \quad / T \text{ et } R = C_p - C_V$$

$$C_V \frac{dT}{T} + (C_p - C_V) \frac{dV}{V} = 0 \quad / C_p$$

$$\frac{dT}{T} + \left(\frac{C_p}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V} = 0 \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{cte}$$

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$$\boxed{\ln TV^{\gamma-1} = \text{cte}}$$

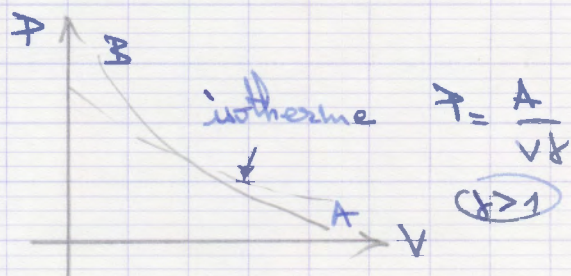
$$PV = RT \quad T = \frac{PV}{R}$$

$$\frac{PV}{R} V^{\gamma-1} = \text{cte} \quad R PV^{\gamma} = \text{cte}$$

$$V^{\gamma} = \frac{RT}{P} \quad TR^{\gamma-1} T^{\gamma-1} P^{1-\gamma} = \text{cte}$$

$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{cte}$$

$$\boxed{\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= \text{cte} \\ PV^{\gamma} &= \text{cte} \\ T^{\gamma} P^{1-\gamma} &= \text{cte} \end{aligned}}$$



$$C_p - C_V = R \quad C_p > C_V$$

$$PV = ct$$

$$\ln P + \ln V = ct$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0$$

$$\left(\frac{dP}{P}\right) = -\frac{dV}{V}$$

$$PV^\gamma = ct$$

$$\ln P + \gamma \ln V = ct$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$dW = -PdV$$

$$W^B = \int_A^B -PdV$$

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma = P V^\gamma$$

$$P = \frac{P_A V_A^\gamma}{V^\gamma}$$

$$W_A^B = - \int_A^B P V^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W_A^B = - \frac{P_A V_A^\gamma}{\gamma - 1} \int_A^B V^{1-\gamma} dV = - \frac{P_A V_A^\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{V^{2-\gamma}}{2-\gamma} \right)_A^B$$

$$W_A^B = \frac{P_A V_A^\gamma}{\gamma - 1} (V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}) = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$$

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

$$\Delta W = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1} = \frac{RT_B - RT_A}{\gamma - 1} = \frac{R(T_B - T_A)}{\gamma - 1}$$

$$\Delta W = \frac{C_p - C_v}{\gamma - 1} (T_B - T_A) = C_v (T_B - T_A)$$

Second principe

I Insuffisance du premier principe

$$W + Q = 0$$

$\left\{ \begin{array}{l} W > 0 \\ Q < 0 \end{array} \right.$ système reçoit du travail
" fournit de la chaleur

$\left\{ \begin{array}{l} W < 0 \\ Q > 0 \end{array} \right.$ le travail est fourni
qu. de chaleur reçue

le 1^o th. se produit presque systématiquement
le 2^o th. ne se produit pas systématiquement

II Second principe

Il n'est pas possible de produire du travail avec un fluide qui échange de la chaleur uniquement avec une seule source. Pour produire du travail, il faut que le fluide échange de la chaleur avec 2 sources de chaleur qui se trouvent à des $T^{\circ} \neq$.

source chaude T_1

Q_1 chaleur échangée > 0

source froide T_2

$T_1 > T_2$, $Q_2 < 0$

la $*$ est échangée en travail

III Rendement

la q. de ch. fournie par la s. chaude est convertie en travail > 0 ,
seigne ———— froide ———— < 0

$$Q_1 + Q_2 + W = 0$$

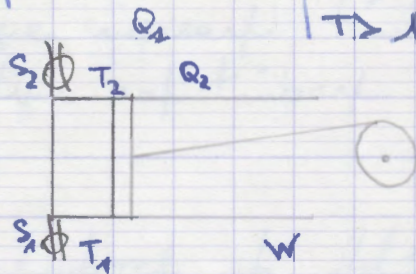
$$W = -(Q_1 + Q_2)$$

$$|Q_1| > |Q_2|$$

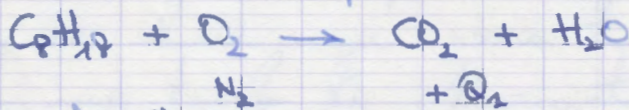
rendement $\eta = \frac{|W|}{Q_{T_1}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \in [0, 1]$

η tjé calculé par rapport à la ch de ch fournie par la s. chaude; Q_2 est restituée à la $t^\circ T_2$ donc elle est inutilisable

Ex. turbine à vapeur
vapeur d'eau | $P = 15 \text{ atm}$
 $T > 100^\circ \text{C}$



· moteur à explosion



après chauffe \rightarrow la P augmente
et l'action de P il déplace le piston à l'intérieur du cylindre, une partie de Q transformée en W l'atm. joue le rôle de s. fluide

machine frigorifique | moteurs thermiques qui pompent à chaleur

fonctionnent à l'envers - le fluide reçoit de la ch de la ch de la s. fluide, il reçoit du W d'un compresseur et rend de la ch à la s. chaude qui se trouve à t° plus élevée

$$Q_2 > 0$$

$$W > 0 \quad Q_1 < 0$$

$$\epsilon = \frac{Q_2}{W}$$

coef. d'effet frigorifique

peut être > 1

coefficient de performance

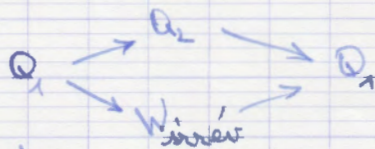
$$\text{C.O.P.} = \frac{|Q_2|}{W}$$

peut être > 1

IV Comparaison des rendements des machines réversibles et irréversibles

machine 1 irréversible $\begin{array}{c} Q_1 \rightarrow \\ T_1 \rightarrow \end{array} \begin{array}{c} Q_2 \\ W_{\text{irr}} \end{array} - |W_{\text{irr}}|$

machine 2 réversible $\begin{array}{c} Q_1 \rightarrow \\ T_1 \rightarrow \end{array} \begin{array}{c} Q_2 \\ W_{\text{rev}} \end{array}$



fluide reçoit Q_1 , fournit W_{irr} , rend Q_2 à la 2^e chambre

une telle machine n'est en contact qu'avec la 2^e chambre

le fluide, ne fait pas fournir de travail, il ne fait qu'en recevoir

$$W_{\text{rev}} - |W_{\text{irr}}| > 0$$

$$W_{\text{rev}} > |W_{\text{irr}}|$$

C: lorsqu'un fluide subit des t_1 de une machine thermique, le travail fourni est maximum lorsque le fluide subit des t_1 réversibles; de t_1 pour le rendement.

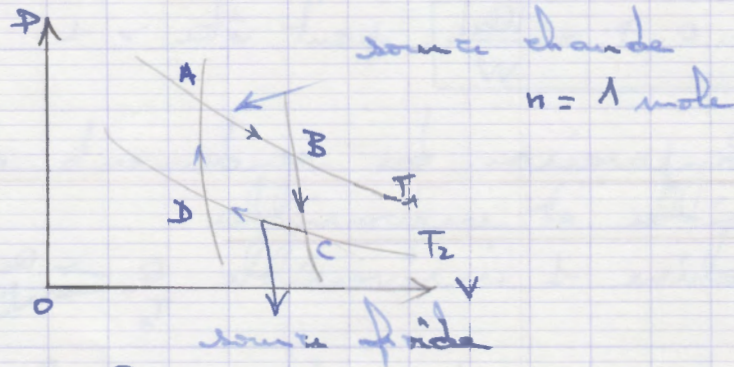
V Rendement thermique maximum

fluide: gaz parfait

on lui fait décrire un cycle de Carnot

- { 2 transformations isothermes
- { 2 " adiabatiques

les 4 tr étant réversibles



$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$Q_1 = RT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q_2 = RT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$

adiabaticité: $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

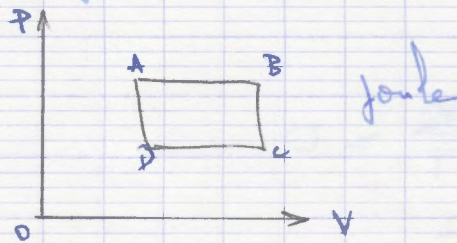
$$\Rightarrow \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) = -\ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad \text{th. de Carnot}$$

η rendement théorique max d'une machine
pouvant fonctionner entre 2 sources à T_1 et T_2
 η plus petit que η th. max si le cycle n'est pas

un cycle de Carnot si si les tr. sont réversibles



VI Relation de Clausius

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\eta_{ref} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

Si la machine fonctionne de manière réversible, les 2 η sont égaux $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

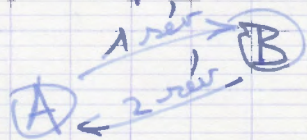
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ réversible}$$

$$1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

C: de la cas de 2 sources, si le fluide évolue de façon réversible $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$, si le fluide évolue de façon irréversible, $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$
 il y a association entre les Q et les T .
 on peut généraliser à un fluide qui échange de la chaleur avec n sources

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

VII Entropie



1 et 2 transformations réversibles

$$\int_{\text{cycle}} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{\text{transf. 1}}^B \frac{dQ}{T} + \int_{\text{transf. 2}}^A \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = - \int_B^A \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

entropie

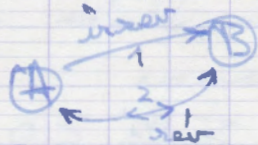
cette S qui ne dépend pas de la T est égale à la
 # des valeurs prises en A et B d'une fonction $S =$
 fonction entropie

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

S associe qu. de chaleur et température
 ne dépend que de l'état initial et final \rightarrow
 fonction d'état

c'est une \int totale exacte
 elle caractérise le 2nd principe

Propriétés $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$
 si le syst est isolé $dQ = 0$ donc $\int \frac{dQ}{T} = 0$
 entropie = constante



$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{\text{cycle}} \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{\text{transf. 1}}^A \frac{dQ}{T} < - \int_{\text{transf. 2}}^B \frac{dQ}{T}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq}{T} \quad \text{irrév}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq}{T} \quad \text{rév}$$

le système évolue de façon à ce que son entropie augmente.

Entropie pour un gaz parfait

tr. isobare $dq = C_p dT + v dp$

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

tr. isochore $dq = C_v dT + v dp$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

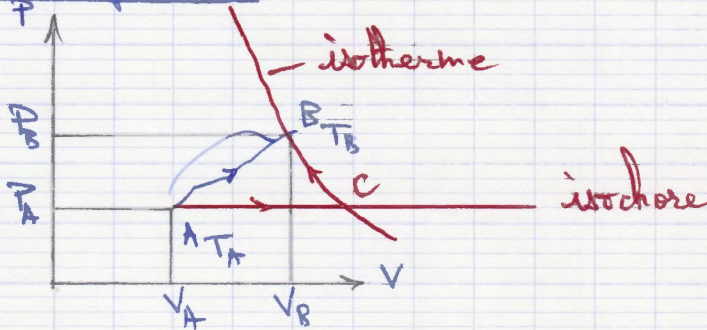
$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{C_v dT}{T}$$

tr. isotherme $dq = \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_B}{T_A}$

tr. adiabatique $dq = 0$

$$S_B - S_A = R \ln \left(\frac{P_A}{P_B} \right)$$

Cas général

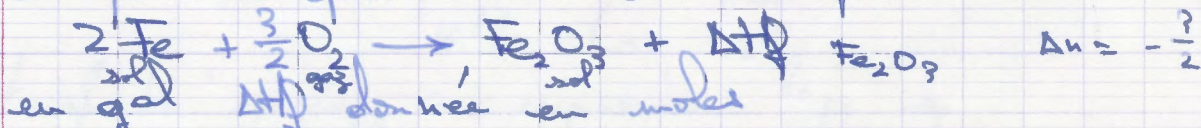


$$S_B - S_A = C_p \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + R \ln \left(\frac{P_A}{P_B} \right)$$

Applications des deux principes

I Enthalpie de formation

= ch. de réaction pour une tr. isobare
 l'ent. de formation représente la q de ch qui accompagne à T = de la formation d'un composé à partir des élts simples.



$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \Delta H_f \text{ CH}_3\text{OH}$
 malgré que la réaction soit impossible
 Par convention enthalpie de formation d'1 él + simple = 0 ex. Fe, O₂, C ...

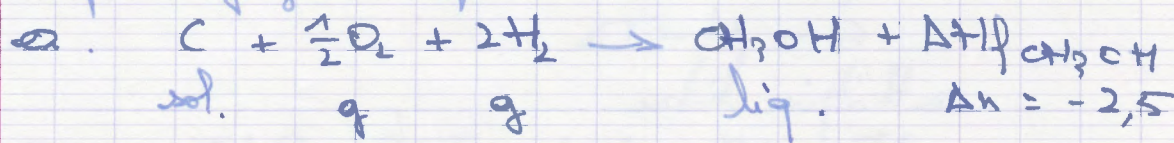
Relation entre ΔU et ΔH :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

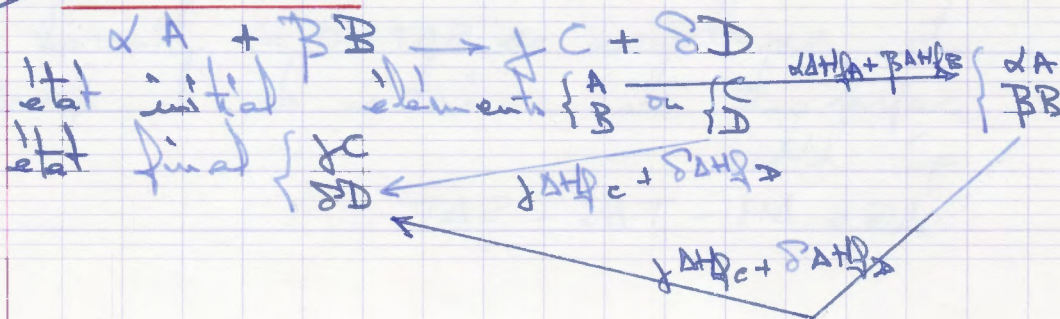
$$\Delta PV = RT \Delta n \quad \text{gaz parfaits}$$

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n$$

≠ entre le nb de moles de composé gazeux présent ds le 2^o membre et le nb de moles de composé gazeux présent ds le 1^{er} membre



II Loi de Hess



$$\Delta G = \cancel{\Delta Q} + \Delta W + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

ensemble des tr. isothermes et isobares \Rightarrow
 ΔG représente la somme algébrique de travail
 fourni par le système et du travail des forces
 de pression

ΔG représente le travail qui peut être récupéré
 par la transformation
 Formes différentielles des deux fonctions énergie
 libre et enthalpie libre :

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$= dQ - PdV - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$= dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= dQ - TdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

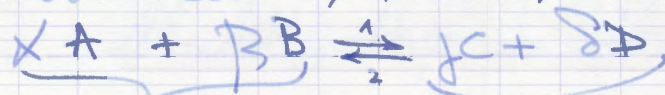
$$dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Système isolé, ne fait subir qu'une tr. mono-
 thermique, si P et V sont ct, lorsqu'il évolue ré-
 versiblement, son entropie est ct, s'il évolue in-
 réversiblement sa entropie augmente.

Système isotherme, évolue à V : ct, lorsqu'il
 évolue réversiblement, l'énergie libre reste ct: $\Delta F = 0$,
 lorsqu'il évolue irrév, $\Delta F < 0$.

Si le système évolue à P : ct et il est irrév, $\Delta G = 0$
 s'il évolue irrév, $\Delta G < 0$.



$$G_1 = xG_A + \beta G_B$$

$$G_2 = \gamma G_C + \delta G_D$$

$G_1 = G_2$ équilibre chimique
 $G_1 < G_2$ réaction 2 se produit
 $G_2 < G_1$ " " " "

Si $\Delta G < 0$ mais petit en valeur absolue, la réaction se fait dans le sens considéré mais lentement
 Si $\Delta G < 0$ " grand " " " " la réaction est très rapide.

2 réactions elle qui se produit est celle qui correspond à la + petite valeur de ΔG .

V Potentiel chimique

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V = n \frac{RT}{P}$$

$$dG = nRT \frac{dP}{P}$$

$$G = G_0 + nRT \ln P$$

G_0 = enthalpie libre standard définie à 25°C

$$G = n\mu_0 + nRT \ln P = n\mu$$

$$\boxed{\mu = \mu_0 + RT \ln P}$$

μ représente l'enthalpie libre relative à une mole = potentiel chimique
 dans le cas où on ne peut plus utiliser la loi des gaz parfaits, $\mu = \mu_0 + RT \ln f$
 et déterminé expérimentalement fugacité

VI Relation de Gibbs-Helmholtz

$$G = H - TS$$

$$G = H - T \left[- \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right]$$

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

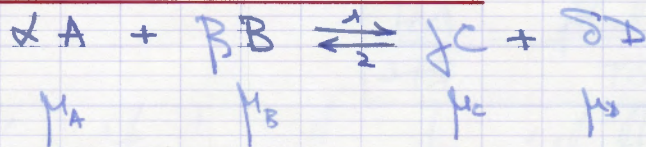
$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

$$\frac{-H}{T^2} = - \frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T}$$

$$\frac{-H}{T^2} = \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T}$$

$$\boxed{\frac{-\Delta H}{T^2} = \frac{\partial \left[\frac{\Delta G}{T} \right]}{\partial T}}$$

VII Loi d'action de masse



$$\alpha \mu_A + \beta \mu_B = \gamma \mu_C + \delta \mu_D$$

$$\mu_A = \mu_{0A} + RT \ln P_A$$

$$\mu_B = \mu_{0B} + RT \ln P_B$$

$$\mu_C = \mu_{0C} + RT \ln P_C$$

$$\mu_D = \mu_{0D} + RT \ln P_D$$

$$\alpha \mu_{0A} + \alpha RT \ln P_A + \beta \mu_{0B} + \beta RT \ln P_B = \gamma \mu_{0C} + \gamma RT \ln P_C + \delta \mu_{0D} + \delta RT \ln P_D$$

$$\frac{(\alpha \mu_{0A} + \beta \mu_{0B}) - (\gamma \mu_{0C} + \delta \mu_{0D})}{RT} = \ln \left(\frac{P_B^\beta \cdot P_A^\alpha}{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta} \right)$$

$$\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = K_p = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_0}{RT}$$

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$

$$[A] RT = P_A$$

$$\frac{[D]^d (RT)^d \cdot [C]^c (RT)^c}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b} = K_p$$

$$\frac{[D]^d \cdot [C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_p (RT)^{(\alpha + \beta) - (\gamma + \delta)} = K_c$$

$$\frac{+\Delta H}{RT^2} = -\frac{\partial \left[\frac{\Delta G}{RT} \right]}{\partial T}$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

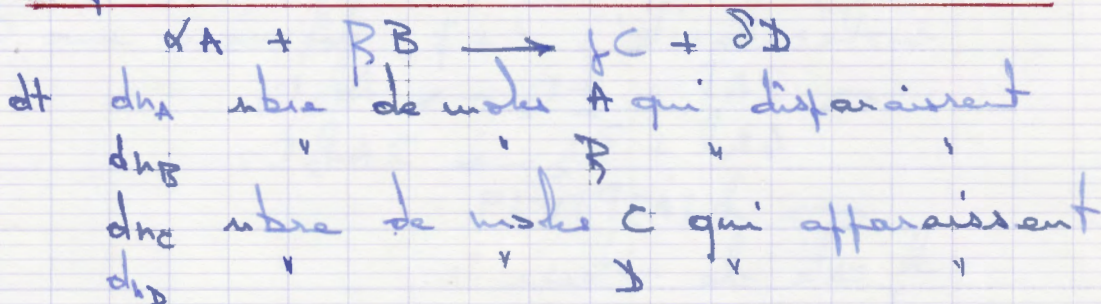
Si l'enthalpie de la réaction évolue très lentement en fonction de la T , on peut considérer que $\Delta H = \text{cte}$

$$\int_{T_1}^{T_2} \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

Cinétique chimique

I Définition de la vitesse d'une réaction



$$v_A = -\frac{dn_A}{dt} \quad v_C = \frac{dn_C}{dt}$$

$$v_B = -\frac{dn_B}{dt} \quad v_D = \frac{dn_D}{dt}$$

ces 4 vitesses sont \neq si les coef. stoechiométriques sont \neq

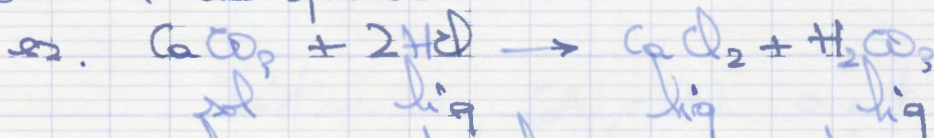
avancement de la réaction φ

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{dn_D}{dt}$$

II Réactions homogènes et hétérogènes

homogène: les réactifs et les produits sont dans la $^{\text{m}}$ phase

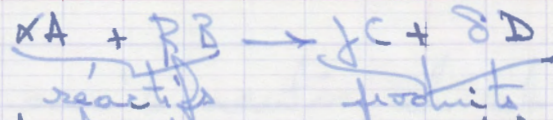
hétérogène: s'il apparaît entre réactifs et produits une \neq de phase



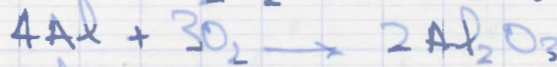
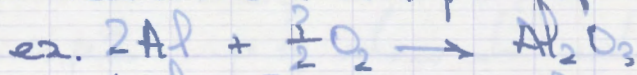
cas où la r. est homogène et où tous les can-
 forés sont à l'état liquide: on définit par
 terre de réaction par rapport aux concentrations

$$v_A = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

III Ordre et molécularité d'une réaction



molécularité = $x + p$ définie à une cté fois



$$v = k [A]^p [B]^q$$

k est le coefficient de vitesse

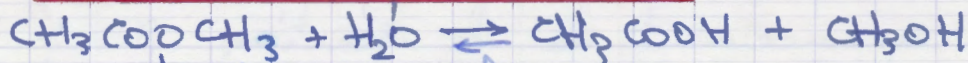
ordre = $p + q$

1^{er} ordre $p + q = 1$

$$\begin{cases} p = q = \frac{1}{2} \\ p = 0 \quad q = 1 \\ p = 1 \quad q = 0 \end{cases}$$

car si l'ordre est égal à la molécularité, la réaction obéit à la loi de Van't Hoff

IV Réactions du premier ordre



$$v = - \frac{d[CH_3COOCH_3]}{dt} = k [CH_3COOCH_3]$$



$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

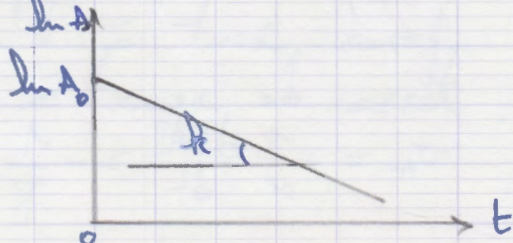
$$\ln [A] = -kt + k$$

$t = 0 \quad [A] = [A_0]$ c. initiale

$$\ln [A] = -kt + \ln [A_0]$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -kt$$

$$[A] = [A_0] e^{-kt}$$



temps de $\frac{1}{2}$ réaction : si $[A_0]$ c. initiale
 $\tau / [A] = \frac{[A_0]^2}{2}$

$$\ln \frac{1}{2} = -k\tau \quad \boxed{\tau = \frac{\ln 2}{k}}$$

Pour une réaction du 1^{er} ordre, le tps de $\frac{1}{2}$ -réaction est indépendant de la c. initiale

II Réactions du second ordre



$$t=0 \quad a \quad a$$

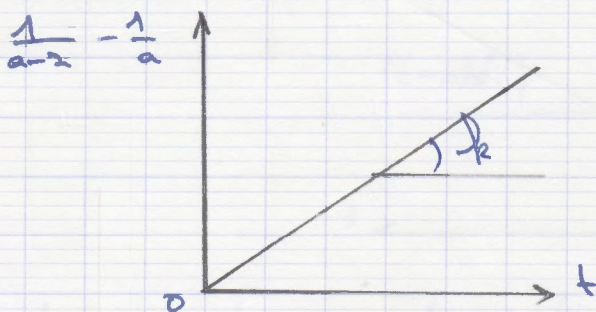
$$t \quad a-x \quad a-x \quad x \quad x$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$[A] = a-x \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k dt$$

$$\boxed{\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt}$$

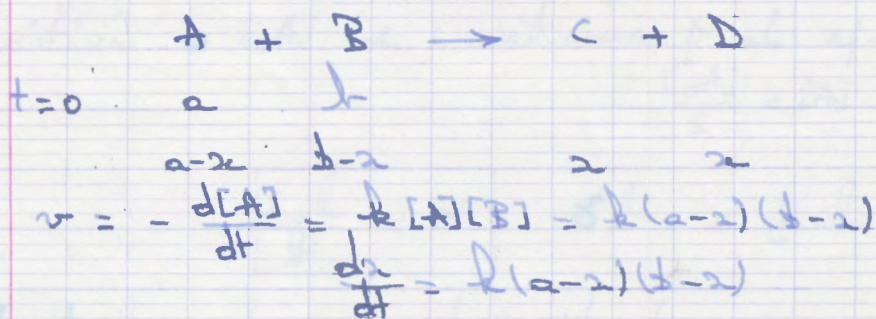


$$\tau \quad a-x \rightarrow \frac{a}{2}$$

$$\frac{2}{a} - \frac{1}{a} = k\tau$$

$$\boxed{\tau = \frac{1}{ka}}$$

réaction du 2^o ordre : le temps de $\frac{1}{2}$ réaction ob-
 fend de la c. initiale



$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt$$

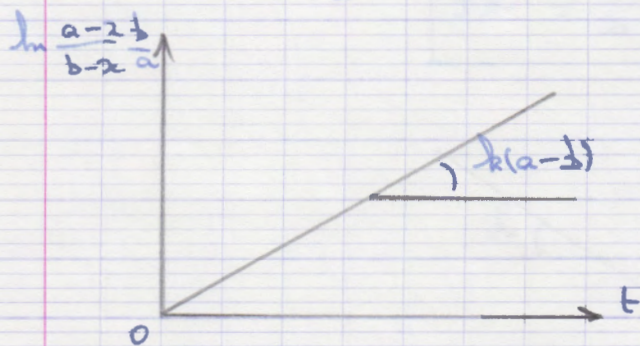
$$\frac{A dx}{a-x} + \frac{B dx}{b-x} = k dt$$

$$A = \frac{1}{b-a} \quad B = \frac{1}{a-b}$$

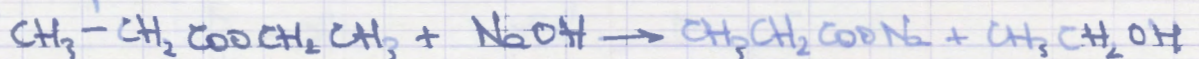
$$\frac{1}{b-a} \frac{dx}{a-x} + \frac{1}{a-b} \frac{dx}{b-x} = k dt$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \left| \frac{a-x}{a} \right| - \frac{1}{a-b} \ln \left| \frac{b-x}{b} \right| = kt$$

$$\ln \left[\frac{a-x}{b-x} \frac{b}{a} \right] = k(a-b)t$$

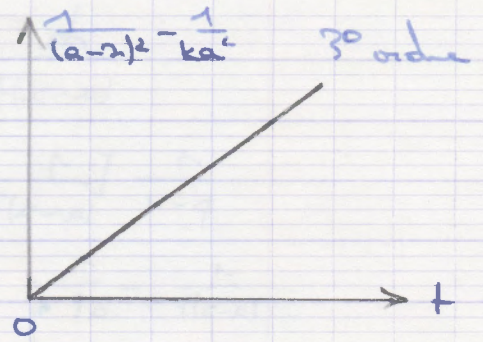
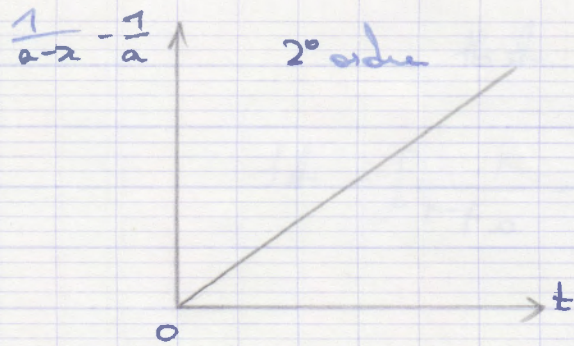


Exemple de réaction du 2^o ordre = réaction de saponification



II Réaction d'ordre supérieur

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$



VIII Energie d'activation

La vitesse de réaction dépend de la température.

$$T_1 \quad k_1$$

$$T_2 \quad k_2$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

R (cte des gaz parfaits)

E énergie d'activation