

♣ **La théorie cinétique**

♦ **Introduction** : A l'échelle microscopique, il règne un chaos moléculaire, et de part la quantité de constituant présent dans un volume V, il est impossible d'appliquer les lois de la mécanique classique.

♦ **Gaz** : Matière diluée dans laquelle règne un chaos moléculaire.

♦ **Pression cinétique** : $P = \frac{2}{3} \cdot \langle E_C \rangle = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \cdot \langle E_C \rangle = \frac{2}{3} \cdot \frac{U}{V}$

♦ **Equation des gaz parfaits** : $P \cdot V = N \cdot K_B \cdot T \Leftrightarrow P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

♦ **Energie interne** : Pour un gaz parfait l'énergie interne ne dépend que de la température, soit U(T) :

$$U_{\text{MONOATOMIQUE}} = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

$$U_{\text{DIATOMIQUE}} = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

♦ **Vitesse quadratique moyenne** :

$$u_{\text{MONOATOMIQUE}}^* = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$$

$$u_{\text{DIATOMIQUE}}^* = \sqrt{\frac{5 \cdot R \cdot T}{M}}$$

♦ **Libre parcours moyen** : $\ell = \frac{1}{\left(\frac{N_{\text{MOLECULES}}}{V_{\text{VOLUME}}} \right) \cdot \pi \cdot (2 \cdot r_{\text{ATOME}})^2}$

♦ **Fréquence de collision** : $f = u^* / \ell$

♦ **Coefficients** : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$; $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$; $\chi_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

♣ **Premier principe de la thermodynamique :**

♦ **Premier principe** : $\Delta U_{\text{ENERGIE_INTERNE}} = W_{\text{TRAVAIL}} + Q_{\text{CHALEUR}}$

♦ **Différentielle** : $dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV = C_V \cdot dT$

C_V	C_V^{MOLAIRE}	C_V^{MASSIQUE}
Capacité thermique à volume constant.	Chaleur molaire à volume constante $C_V = n \cdot C_V^{\text{MOLAIRE}}$	Chaleur massique à volume constant. $C_V = m \cdot C_V^{\text{MASSIQUE}}$

♦ **Relation de Mayer** : $C_P - C_V = nR \Leftrightarrow C_P^{\text{MOLAIRE}} - C_V^{\text{MOLAIRE}} = R$

♦ **Relation importante** : $\gamma = C_P / C_V$

	C_V	C_P	$\gamma = C_P / C_V$
$GP_{\text{MONOATOMIQUE}}$	$C_V = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R$ $C_V^{\text{MOLAIRE}} = \frac{3}{2} \cdot R$	$C_P = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R$ $C_P^{\text{MOLAIRE}} = \frac{5}{2} \cdot R$	$\gamma = 5/3 \approx 1,66$
$GP_{\text{DIATOMIQUE}}$	$C_V = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R$ $C_V^{\text{MOLAIRE}} = \frac{5}{2} \cdot R$	$C_P = \frac{7}{2} \cdot n \cdot R$ $C_P^{\text{MOLAIRE}} = \frac{7}{2} \cdot R$	$\gamma = 7/5 \approx 1,4$

♦ **Isochore (V=cste)** : $T \cdot P^{-1} = \text{cste}_1$

♦ **Isobare (P=cste)** : $T \cdot V^{-1} = \text{cste}_2$

♦ **Isotherme (T=cste)** : $P \cdot V = \text{cste}_3$ et on a aussi $\Delta U = U(T_f) - U(T_i) = 0$

♦ **Adiabatique** : Pas d'échange de chaleur, $Q = 0$

♦ **Isolé** : Pas d'échange de matière, ni d'énergie ($W=0$ et $Q=0$ donc $\Delta U=0$).

♦ **Conditions normales** : $P_0 = 1,014 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T_0 = 273,15 \text{ K}$; $V_0 = 22,4 \text{ L}$

♦ $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ $N_{\text{AVOGADRO}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

♦ $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$ $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$ $1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

♦ $P [\text{Pascal}]$ $T [\text{Kelvin}]$ $V [\text{m}^3]$

♣ Les transformations :

	Adiabatique	Isotherme	Isobare	Isochore
P_B	$P_B = P_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^\gamma$	$P_B = P_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)$	$P_B = P_A = P_0$	$P_B = P_A \left(\frac{T_A}{T_B} \right)$
V_B	$V_B = V_A \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{1/\gamma}$	$V_B = V_A \left(\frac{P_A}{P_B} \right)$	$V_B = V_A \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$	$V_B = V_A = V_0$
T_B	$T_B = T_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1}$	$T_B = T_A = T_0$	$T_B = T_A \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$	$T_B = T_A \left(\frac{P_B}{P_A} \right)$
W_{AB}	$W_{AB} = C_V (T_B - T_A)$	$W_{AB} = -n.R.T. \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$	$W_{AB} = -P_0 (V_B - V_A)$	$W_{AB} = 0$
Q_{AB}	$Q_{AB} = 0$	$Q_{AB} = +n.R.T. \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$	$Q_{AB} = C_P (T_B - T_A)$	$Q_{AB} = C_V (T_B - T_A)$

♦ **Fonction enthalpie** : C'est une fonction d'état (donc qui ne dépend pas du chemin suivi) : $H = U + PV$.

La fonction « enthalpie » est utile pour une isobare, car $Q = \Delta H$.

♦ **Transformation quasi-statique** : Les divers états sont des états d'équilibres. C'est la condition pour avoir une transformation réversible.

♣ Le second principe : l'entropie

Enoncé : Pour tout système fermé en contact avec une ou plusieurs sources de chaleur, il existe une fonction d'état, noté S et appelé entropie, telle que pour toute évolution de ce système d'un état A à un état B, on ait :

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = S_{ECHANGE} + S_{CREE}$$

Evolution réversible	Evolution irréversible
♦ La température T du système est égale à la température T_E de la source de chaleur considérée. ♦ La création d'entropie est nulle. ♦ L'entropie échangée est $S_e = \int_A^B \frac{dQ_{REV}}{T_E}$. ♦ Et on a $\Delta S_{A \rightarrow B} = S_{ECHANGE} = \int_A^B \frac{dQ_{REV}}{T_E}$	♦ Il n'est plus possible de définir des états d'équilibres intermédiaires. ♦ La création d'entropie est positive ♦ L'entropie échangée est $S_e = \int_A^B \frac{dQ}{T_E}$ ♦ On a $S_{CREE} = \Delta S_{A \rightarrow B} - S_{ECHANGE}$ Si l'entropie créée est positive, l'évolution est irréversible, et si elle est égale à zéro, elle est réversible.

♦ **Entropie d'un système isolé** : On a $Q_{ECH} = 0$, donc $S_{ECHANGE} = 0$, donc $\Delta S = S_{CREE} \geq 0$.

♦ **Entropie pour un système réversible** : $S_{CREE} = 0$

♦ **Méthode pour déterminer l'entropie créée** :

1.. On calcul l'entropie échangée pour l'évolution réelle mise en jeu (qui sera nulle si le système est isolé).

2.. On calcul la variation d'entropie ΔS du système en envisageant une évolution réversible du même état initial au même état final.

3.. On calcul l'entropie créée avec $S_{CREE} = \Delta S_{A \rightarrow B} - S_{ECHANGE}$

♦ **Entropie pour un GP** :

$$\Delta S(T, V) = n.R \left[\frac{1}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \right] \quad \Delta S(P, V) = \frac{n.R}{\gamma-1} \left[\ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \right] \quad \Delta S(T, P) = n.R \left[\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) \right]$$

♦ **Rendement des machines thermiques** :

Moteur thermique	Pompe à chaleur	Réfrigérateur
$\eta \leq \frac{-W}{Q_{CHAUD}}$	$\eta \leq \frac{-Q_{CHAUD}}{W}$	$\eta \leq \frac{Q_{FROID}}{W}$
$\eta \leq 1 - \frac{T_{FROID}}{T_{CHAUD}}$	$\eta \leq \frac{T_{CHAUD}}{T_{CHAUD} - T_{FROID}}$	$\eta \leq \frac{T_{FROID}}{T_{CHAUD} - T_{FROID}}$

♦ **Pot pourris de trucs à connaître !**

♦ **Différentielles de Q** : $dQ(T, V) = C_V \cdot dT + \ell \cdot dV \Leftrightarrow dQ(T, P) = C_P \cdot dT + h \cdot dP \Leftrightarrow dQ(P, V) = \lambda \cdot dP + \mu \cdot dV$

♦ **Identité thermodynamique** : $dU = T \cdot dS - P \cdot dV \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} \cdot dU + \frac{P}{T} \cdot dV$

♦ **Entropie statistique** : $S = k_B \cdot \ln(\Omega)$