

I. Le modèle du gaz parfait

- Force de pression :  $d\vec{F} = P(M)ds\vec{n}$
- Pression :  $P = \frac{1}{3}n_v m u^2$
- Équation d'état des gp :  $PV = Nk_B T \Leftrightarrow PV = nRT$
- Compressibilité isotherme définie par  $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$   
Pour le gaz parfait  $\chi_T = \frac{1}{P}$  et  $\chi_S = \frac{1}{\gamma P}$
- Capacité thermique définie par  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$   
On peut aussi définir la capacité thermique molaire  $C_V^{(m)} = \frac{C_V}{n}$

II. Le gaz réel

- Température absolue :  $\lim_{P \rightarrow 0} PV = nRT$
- $V_{\text{disp}} = V_m - b$  avec  $b$  le covolume (molaire) correspond au volume propre des molécules.
- $P = P_{\text{cin}} - \frac{a}{V_m^2}$
- Équation d'état du gaz réel  $(P + \frac{a}{V_m^2}) \cdot (V - nb) = nRT$
- Énergie interne  $U = n(C_V^{(m)}T - \frac{a}{V_m})$

III. Diffusion de particules

- $dN = C(M, t)d\tau$   
 $\delta N = \vec{j}dS\vec{n}dt$
- $j = Cv$  (vitesse)
- LOI DE FICK  $j(x, t) = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t$
- Bilan de matière :  $[C(x, t + dt) - C(x, t)]Sdx = [j(x, t) - j(x + dx, t)]Sdt$
- Équation de diffusion :  $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_t + \sigma$
- Flux ou courant de particules :  $\Phi = jS$

IV. Interprétation microscopique

- On considère une particule cible soumise à un flux  $F = j$ . Elle subit  $N_d$  chocs par unité de temps. Alors  $N_d = \sigma F$  avec  $\sigma$  la section efficace de collision.
- $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$   
 $\sigma = \pi d^2$  dans le cas de l'autodiffusion
- On appelle libre parcours moyen la distance moyenne parcourue entre deux chocs  $l \sim \frac{1}{C'\sigma}$  avec  $C'$  la densité volumique de particules cibles  
 $l \sim \frac{k_B T}{\sigma P}$  pour un gaz parfait
- $D = \frac{1}{3}lv_m$  (vitesse)  
 $D \sim \frac{k_B T^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{m}\sigma P}$  pour le gaz parfait

V. Machines thermiques

- Sur un cycle  $\Delta H = W + \sum_{i=1}^N Q_i = 0$
- $\mathcal{S}_{\text{échi}} = \frac{Q_i}{T_i}$
- Inégalité de Clausius  $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$
- Le rendement est le rapport entre le transfert utile et le transfert dépensé
- Machine ditherme  $\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$
- Sens horaire  $\Rightarrow$  moteur
- Sens trigo  $\Rightarrow$  récepteur
- L'efficacité est le rapport entre le transfert recherché et le transfert dépensé

VI. Potentiels thermodynamiques

- Évolution monotherme et isochore :  $F^* = U - T_0 S$  et  $\Delta F^* \leq W_a$
- Évolution monotherme et monobare :  $G^* = U + P_0 V - T_0 S$  et  $\Delta G^* \leq W_a$

VII. Identités thermodynamiques et formules de GIBBS-HELMHOLTZ

- $dU = -PdV + TdS$
- $dF = -PdV - SdT \Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$  et  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$
- $U(V, T) = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T}\right)_V$
- $dH = VdP + TdS$
- $dG = VdP - SdT \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$  et  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$
- $H(P, T) = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P$

## VIII. Équilibre du corps pur

### a. Définitions

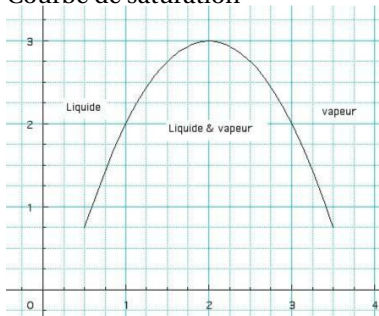
- $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$  (capacité thermique)
- $l_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  (chaleur de dilatation)
- $dS = C_v \frac{dT}{T} + l_V \frac{dV}{T}$
- $dU = C_v dT + (l_V - P) dV \Rightarrow l_V = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$
- $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$
- $l_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$
- $dS = C_p \frac{dT}{T} + l_P \frac{dP}{T}$
- $dH = C_p dT + (l_P + V) dP \Rightarrow l_P = -V + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$

### b. Relations de CLAPEYRON

- $l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  (Ⓔ puis dérivées partielles de S)
- $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$  (Ⓔ)
- $l_P = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  (Ⓔ puis dérivées partielles de S)
- $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$  (Ⓔ)
- $C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

### c. Le corps pur sous deux phases

- On définit la variance  $\nu$ , le nombre de paramètres intensifs indépendants.  $\nu = 3 - \phi$  avec  $\phi$  le nombre de phase.
- Entropie de changement d'état  $S_2 - S_1 = \frac{1}{T} L_{1 \rightarrow 2}$
- Pente de la courbe :  $\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$
- $L_{1 \rightarrow 2} = T(v_2 - v_1) \frac{dP}{dT}$
- Courbe de saturation



- Titre massique en vapeur  $x_v = \frac{m_v}{m} = \frac{LM}{LV}$
- Condition d'équilibre :  $g_1(T, P) = g_2(T, P)$