

Formulaire de Thermodynamique

Raphaël Jamann

1 Definitions des grandeurs en Thermodynamique

Système

Un système est une portion de l'Univers que l'on isole du reste, ce dernier constituant alors le milieu extérieur.

Il y a trois types de système :

- **ouvert** s'il échange énergie et matière.
- **fermé** s'il n'échange que de l'énergie.
- **isolé** s'il n'échange ni énergie, ni matière.

Variables d'état

Un système est défini par des **variables d'état** qui peuvent être :

- **Intensives** : ne dépendent pas de la quantité de matière (ex : pression, température, etc...)
- **Extensives** : dépendent de la quantité de matière (ex : volume, énergie interne, entropie, etc...)

Énergie interne U

En joule, cette énergie est une fonction d'état (ne dépend pas du chemin suivie lors d'une transformation).

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

Chaleur Q

Energie calorifique échangé au cours d'une transformation.

$$Q_{\text{rév}} = C_v dT + l dV$$

$$Q_{\text{rév}} = C_p dT + h dP$$

Travail W

Energie non calorifique échangé au cours d'une transformation :

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

Entropie : S

L'entropie est une fonction d'état extensive mesurée en joule par Kelvin.

C'est une grandeur physique qui caractérise le **degré de désorganisation d'un système**.

$$dS_\sigma = \frac{\delta Q_{\sigma,\text{rév}}}{T_\sigma}$$

Enthalpie H

L'enthalpie est une fonction d'état extensive mesurée en joule.

$$H = U + PV$$

$$dH = C_p dT + (h + V) dP$$

Enthalpie Libre G (Gibbs)

L'enthalpie libre G est une fonction d'état extensive. ΔG mesure le travail maximal pouvant être extrait d'un système à température et pression constantes.

$$G = H - TS$$

$$dG = -S dT + V dP$$

Le potentiel chimique μ

Le potentiel chimique est une grandeur intensive définie comme l'évolution de l'énergie libre du système lors de l'ajout d'une mole de matière, à température et pression constantes.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)}$$

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(\alpha_i)$$

2 Capacité Calorifique d'un système

La capacité thermique est une grandeur extensive en $J.K^{-1}$.
C'est l'énergie à apporter pour éllever la température d'un degré.

Pour les gaz, comme ils sont compressibles, on distingue deux modes de chauffage :

- Chauffage isobare : on définit C_p (capacité calorifique du gaz à pression constante).
- Chauffage isochore : on définit C_v (capacité calorifique du gaz à volume constant).

Coefficient de Laplace d'un gaz : γ

Le coefficient de Laplace (ou l'indice adiabatique) d'un gaz est défini comme le rapport de ses capacités thermiques à pression constante et à volume constant :
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Avec la relation de Mayer $C_P - C_V = R$ on peut en déduire que pour les gaz monoatomiques, $\gamma \approx 1,67$ et pour les gaz diatomiques, $\gamma \approx 1,4$.

3 Les Principes de la Thermodynamique

Un principe est une loi générale qui s'applique à tous les systèmes thermodynamiques. Il n'a pas été démontré, mais aucun résultat expérimental ne l'a contredit.

Le Premier Principe

Conservation de l'énergie :
$$dU = \delta Q + \delta W$$

Le Second Principe

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter :
$$dS \geq 0$$
 (créable et indestructible).

Le Troisième Principe

L'entropie d'un cristal parfait à 0 K est nulle :
$$S(0) = 0$$

L'entropie d'un système ne peut pas être inférieure à 0 :
$$S \geq 0$$

4 Gaz parfaits

Loi des Gaze Parfaits

$$PV = nRT$$

Avec P en Pascals, V en m^3 , n en mol, $R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et T en Kelvin.

Energie interne

$$dU_{GP} = C_v dT$$

Avec ΔU en Joules.

Chaleur Q

Pour un gaz parfait, comme la chaleur latente d'expansion $l = P$ et que la chaleur latente de compression $h = -V$ on a :

$$Q_{GP,\text{rév}} = C_v dT + P dV$$

$$Q_{GP,\text{rév}} = C_p dT - V dP$$

Enthalpie

$$dH_{GP} = C_p dP$$

5 Transformation d'un gaz parfait entre deux états A et B

Lors d'une transformation, le système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de travail (noté W) ou de chaleur (noté Q).

On distingue deux types de transformations :

- **réversible** : cas hypothétique d'une transformation infiniment lente. Donc le système est constamment à l'équilibre avec l'extérieur.
- **irréversible** : Transformation "réelle" hors équilibre avec l'extérieur.

5.1 Transformation Adiabatique

Pas d'échange de chaleur avec l'extérieur : $Q = 0$

$\Rightarrow \Delta U = W = n\bar{C}_v \Delta T$ le travail se comporte comme une fonction d'état ($W_{\text{rév}} = W_{\text{irrév}}$).

5.1.1 Réversible

- **Relation de Poisson** : $PV^\gamma = \text{cste}$
- **Relation de Laplace** : $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$
- **Relation de Clapeyron** : $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$

5.2 Transformation Isotherme

Transformation à température constante ($T_A = T_B$).

Comme $\Delta U_{GP} = 0$ ($\Delta T = 0$) on a $W_{AB} = -Q_{AB}$.

5.2.1 Réversible

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} -P_{ext} dV = \int_{V_A}^{V_B} -P_\sigma dV = \int_{V_A}^{V_B} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\Delta S_\sigma = \int_A^B \frac{\delta Q_{\sigma,\text{rév}}}{T_\sigma} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{P_\sigma dV}{T_\sigma} = \int_A^B \frac{-\delta W_{\text{rév}}}{T_\sigma} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{ext,rév}}}{T_{\text{ext}}} = \int_A^B \frac{-\delta Q_{\sigma,\text{rév}}}{T_{\text{ext}}} = -nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

On retrouve bien que pour une transformation réversible : $\Delta U_u = 0$. (On aurait pu directement dire que $\Delta U_{\text{ext}} = -\Delta U_\sigma$)

5.2.2 Irréversible

$$W_{AB'} = \int_{V_A}^{V_B} -P_{ext} dV = -P_{ext} \int_{V_A}^{V_B} dV = -P_{ext}(V_B - V_A) = P_{ext}(V_A - V_B)$$

$$\Delta S'_\sigma = \int_A^B \frac{\delta Q_{\sigma,\text{rév}}}{T_\sigma} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{P dV}{T_\sigma} = \int_A^B \frac{-\delta W_{AB}}{T_\sigma} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

On retrouve bien que $\Delta S'_\sigma = \Delta S_\sigma$ puisque l'entropie est une fonction d'état.

$$\Delta S'_{\text{ext}} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{ext,rév}}}{T_{\text{ext}}} = \int_A^B \frac{-\delta Q_{\sigma,\text{irrév}}}{T_{\text{ext}}} = \int_A^B \frac{\delta W_{\sigma,\text{irrév}}}{T_{\text{ext}}} = -\frac{P_B(V_B - V_A)}{T_{\text{ext}}}$$

$$\Delta U'_u = \frac{-W_{\text{rév}}}{T_{\text{ext}}} + \frac{W_{\text{irrév}}}{T_{\text{ext}}} = \frac{W_{\text{irrév}} - W_{\text{rév}}}{T_{\text{ext}}} > 0$$

5.3 Transformation Isobare

Transformation à pression constante ($P_A = P_B$).

5.3.1 Réversible

$$Q_{AB} = n\bar{C}_p \Delta T - V \Delta P = n\bar{C}_p \Delta T$$

5.3.2 Irréversible

$$W_{AB'} = \int_{V_A}^{V_B} -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}}(V_B - V_A) = P_{\text{ext}}(V_A - V_B)$$

5.4 Transformation Isochore

Transformation à volume constant ($V_A = V_B$).

Dans tout les cas : $W_{AB} = 0$ car $dV = 0$. Donc on a $\Delta U_{GP} = Q_{AB}$.

Dans tout les cas : $Q_{AB} = \Delta H_{GP} = C_p \Delta T$

5.4.1 Réversible

$$Q_{AB} = n\bar{C}_p \Delta T - V \Delta P = n\bar{C}_p \Delta T$$

6 Réactions chimiques

6.1 Définitions

On considère la réaction chimique suivante :



Rendement r ou η

$$r = \frac{n_j \text{ obtenues à l'équilibre}}{n_j \text{ obtenues si réaction totale}}$$

Taux d'avancement τ

$$\tau = \frac{\xi_{\text{équilibre}}}{\xi_{\text{max si réaction totale}}}$$

Quotient de réaction Q

$$Q = \frac{\prod_{j=1}^{n_{\text{produit}}} a_{B_j}^{\nu_{B_j}}}{\prod_{i=1}^{n_{\text{réactif}}} a_{A_i}^{\nu_{A_i}}}$$

Constante d'équilibre K_T°

$$K_T^\circ = \frac{\prod_{j=1}^{n_{\text{produit}}} (a_{B_j})_{\text{éq}}^{\nu_{B_j}}}{\prod_{i=1}^{n_{\text{réactif}}} (a_{A_i})_{\text{éq}}^{\nu_{A_i}}} = e^{\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}}$$

Enthalpie Libre $\Delta_r G_{T,P}$

L'enthalpie libre standard notée $\Delta_r G_T^\circ$ peut-être calculé comme ceci :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ = -RT \ln(K_T^\circ)$$

L'expression générale pour $\Delta_r G_{T,P}$ est :

$$\Delta_r G_{T,P} = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln(Q) = -RT \ln(K_T^\circ) + RT \ln(Q) = RT \ln\left(\frac{Q}{K_T^\circ}\right)$$

On peut retenir que le sens de la réaction est déterminé par :

- $\Delta_r G_{T,P} < 0 \iff Q < K_T^\circ$: Le système évoluera dans le sens 1, jusqu'à ce que $Q = K_T^\circ$.
- $\Delta_r G_{T,P} > 0 \iff Q > K_T^\circ$: Le système évoluera dans le sens 2, jusqu'à ce que $Q = K_T^\circ$.
- $\Delta_r G_{T,P} = 0 \iff Q = K_T^\circ$: Le système est à l'équilibre.