

Formulaire de Thermodynamique

Raphaël Jamann

1 Définitions 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 :

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

Entropie : S

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

C'est 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 élever 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 Gazs Parfaits

$$PV = nRT$$

Avec P en Pascals, V en m^3 , n en mol, $R = 8,314 Jmol^{-1}K^{-1}$ 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 $h = -P$ on a :

$$Q_{GP,rév} = C_v dT + P dV$$

$$Q_{GP,rév} = C_p dT - P dV$$

Enthalpie

$$dH_{GP} = C_p dT$$

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

$$\begin{aligned} W_{AB} &= \int_{V_A}^{V_B} -P_{\text{ext}} dV = \int_{V_A}^{V_B} -P_\sigma dV = \int_{V_A}^{V_B} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \\ \Delta S_\sigma &= \int_A^B \frac{\delta Q_{\sigma, \text{rév}}}{T_\sigma} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{P_\sigma dV}{T_\sigma} = \int_A^B \frac{-\delta W_{\text{rév}}}{T_\sigma} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \\ \Delta S_{\text{ext}} &= \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{ext}, \text{rév}}}{T_{\text{ext}}} = \int_A^B \frac{-\delta Q_{\sigma, \text{rév}}}{T_{\text{ext}}} = -nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \end{aligned}$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \Delta S'_{\text{ext}} &= \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{ext}, \text{rév}}}{T_{\text{ext}}} = \int_A^B \frac{-\delta Q_{\sigma, \text{irrév}}}{T_{\text{ext}}} = \int_A^B \frac{\delta W_{\sigma, \text{irrév}}}{T_{\text{ext}}} = -\frac{P_B(V_B - V_A)}{T_{\text{ext}}} \\ \Delta U'_u &= \frac{-W_{\text{rév}}}{T_{\text{ext}}} + \frac{W_{\text{irrév}}}{T_{\text{ext}}} = \frac{W_{\text{irrév}} - W_{\text{rév}}}{T_{\text{ext}}} > 0 \end{aligned}$$

5.3 Transformation Isobare

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

5.3.1 Réversible

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

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

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

6 Mélange binaires

6.1 Loi de Dalton

La loi de Dalton peut être appliqué à des mélanges de gaz parfaits uniquement.

$$P_{tot} = P_A + P_B + \dots = \sum_i P_i$$

$$P_i = x_i P_i^*$$

6.2 Loi de Raoult

La loi de Raoult peut être appliqué à des solutions idéales uniquement.

$$P_A = x_A P_A^*$$

On l'utilise lors d'un mélange binaire dit "idéale" pour établir le diagramme binaire isotherme ou isobare du mélange idéal. *Il y a plus souvent un écart positif que négatif à cette loi.*

6.3 Loi de Henry

La loi de Henry est utilisé pour déterminer la fraction molaire d'un composé fortement diluée dans un solvant B. Par exemple un gaz dans de l'eau (solubilité toujours faible). Le solvant B obéira alors à la loi de Raoult.

$$P_A = x_A K_{H_A}$$

6.4 Règles des moments chimiques

Nombre de moles	Masse
Composition en fraction molaire	Composition en fraction massique
$\begin{array}{ccc} L & M & V \\ \hline x_B & x_M & y_B \end{array}$	$\begin{array}{ccc} L & M & V \\ \hline w_{B,L} & w_M & w_{B,V} \end{array}$
$\frac{n_L}{n_V} = \frac{y_B - x_M}{x_M - x_B} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LM}}$ $\frac{n_L}{n_{tot}} = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LV}}$ $\frac{n_V}{n_{tot}} = \frac{x_M - x_B}{y_B - x_B} = \frac{\overline{LM}}{\overline{LV}}$	$\frac{m_L}{m_V} = \frac{w_{B,V} - w_M}{w_M - w_{B,L}} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LM}}$ $\frac{m_L}{m_{tot}} = \frac{w_{B,V} - w_M}{w_{B,V} - w_{B,L}} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LV}}$ $\frac{m_V}{m_{tot}} = \frac{w_M - w_{B,L}}{w_{B,V} - w_{B,L}} = \frac{\overline{LM}}{\overline{LV}}$

TABLE 1 – Les différentes formulations de la règle des moments chimiques

Pour établir ces relations, on est parti de la relation suivante :

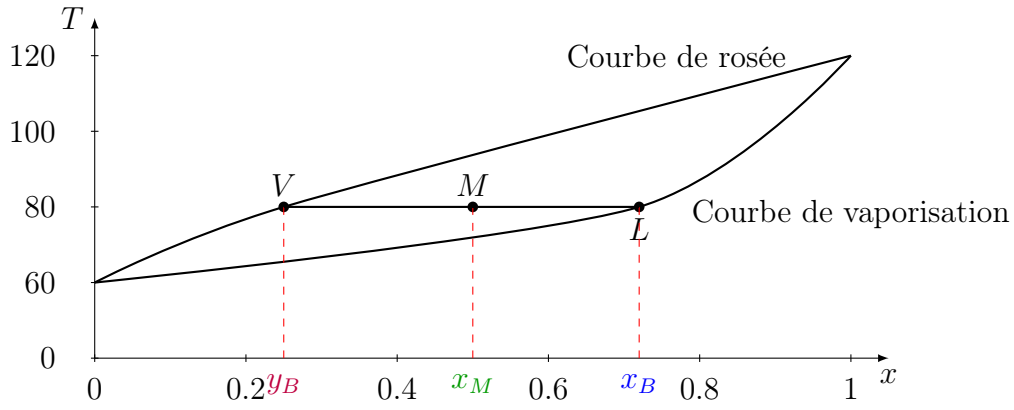
$$m_B = w_M m_{tot} = m_{B,L} + m_{B,V} = w_{B,L} m_L + w_{B,V} m_V = w_{B,L} m_L + w_{B,V} (m_{tot} - m_L)$$

$$\Longleftrightarrow m_{\text{tot}}(w_M - w_{B,V}) = m_L(w_{B,L} - w_{B,V}) \quad \Longrightarrow \quad m_L = m_{\text{tot}} \frac{w_M - w_{B,V}}{w_{B,L} - w_{B,V}}$$

Ou encore en molaire :

$$n_B = x_M n_{\text{tot}} = n_{B,L} + n_{B,V} = x_B n_L + y_B n_V = x_B n_L + y_B (n_{\text{tot}} - n_L)$$

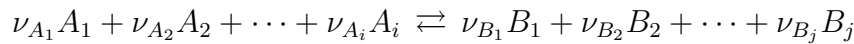
$$\Longleftrightarrow n_{\text{tot}}(x_M - y_B) = n_L(x_B - y_B) \quad \Longrightarrow \quad n_L = n_{\text{tot}} \frac{x_M - y_B}{x_B - y_B}$$



7 Réactions chimiques

7.1 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°

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

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.