

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

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...)

Voici quelques exemples de variables d'état :

- **Pression** : P (en Pascal)
- **Volume** : V (en m^3)
- **Température** : T (en Kelvin)
- **Masse** : m (en kg)
- **Nombre de moles** : n (en mol)
- **Chaleur** : Q (en J)

Énergie interne U

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

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W}$$

Enthalpie : H

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

$$\boxed{H = U + pV}$$

Pour les processus effectués à pression constante, la variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée) pour rester à température constante :

$$\Delta H = Q_P$$

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**.

$$\boxed{\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}}$$

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 résultats expérimentaux 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 : $dS \geq 0$

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

4.1 Loi des Gazs Parfaits

$$pV = nRT$$

5 Transformation d'un système 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.

Dans le cas général : $\delta W = -P_{ext} dV$

5.1 Transformation Adiabatique

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

$\Rightarrow U = W$ le travail se comporte comme une fonction d'état ($W_{rév} = W_{irrév}$)

5.1.1 Réversible

- **Relation de Poisson** : $PV^\gamma = \text{Cste}$
- **Relation de Laplace** : $TV^{\gamma-1} = \text{Cste}$
- **Relation de Clapeyron** : $TP^{1-\gamma} = \text{Cste}$

5.2 Transformation Isotherme

5.3 Transformation Isobare

- Chaleur échangée : $\delta Q = n\overline{C}_p dT$
- Travail échangé : $W = \int_{V_A}^{V_B} -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}}(V_B - V_A)$