

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, $R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 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 $h = -P$ on a :

$$Q_{GP,rév} = C_v dT + P dV$$

$$Q_{GP,rév} = C_p dT - V dP$$

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

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

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

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

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

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