

# 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 $Q$

Énergie calorifique échangé au cours d'une transformation.

$$Q_{\text{rév}} = C_v dT + l dV$$

$$Q_{\text{rév}} = C_p dT + h dP$$

### Travail $W$

Énergie 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 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.  $\Delta G$  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 $\mu$

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 : $\gamma$

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  $\Delta U$  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

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

### 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 :  $Q_{AB} = \Delta H_{GP} = C_p \Delta T$

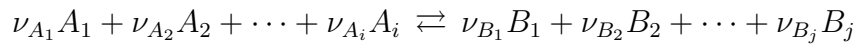
### 5.4.1 Réversible

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

## 6 Réactions chimiques

### 6.1 Définitions

On considère la réaction chimique suivante :



**Rendement  $r$  ou  $\eta$**

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

**Taux d'avancement  $\tau$**

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

**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  $K_T^\circ$**

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

**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.