

Formulaire de thermodynamique

20 novembre 2009

1 Constantes

R Constante des gaz parfaits $R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$

N_A Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02310^{23}$ molécules

G Constante gravitationnelle

h : constante de Plank

c : vitesse de la lumière

k ou k_B : constante de Boltzmann

2 Grandeurs

Variables thermodynamiques : p, V, T

Fonctions d'état : U, H, F et G

Grandeurs extensives (dépendent de la quantité de matière) : m, V, U, H, F, G

Grandeurs intensives (indépendantes de la quantité de matière) : p, T

2.1 Unités

$1 bar = 10^5 Pa$ et $10 bar = 1 MPa$

$1 Pa = 1 N.m^{-2}$

$1 cal = 4,185 J$

$0^\circ C = 273,15 K$

$1 atm = 1,01 bar$

3 Formules de base

3.1 Premier principe de la thermodynamique

Système fermé :

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = dQ + dW$$

Système ouvert :

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$$

3.2 Pression

$$p = \frac{F}{S}$$

3.3 Travail

$$dW = F dl$$

W en J, F en N, l en m.

3.4 Puissance

$$P = \frac{dU}{dT}$$

4 Chaleur

4.1 Chaleur sensible

$$dQ = mc dT$$

c la chaleur massique en $\text{cal.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$

4.2 Chaleur latente

$$Q = mL$$

L la chaleur latente de vaporisation en cal.kg^{-1}

4.3 Formules de Clapeyron

$$dQ = mc_v dT + l dV$$

$$dQ = mc_p dT + h dp$$

c_v = chaleur massique à volume constant

c_p = chaleur massique à pression constante

4.4 Coefficients de Clapeyron

$$l = p$$

$$h = -V$$

4.5 Relation de Mayer

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

4.6 Chaleurs molaires

$c_{massique}$ telle que $Q = mc_{massique}(T_f - T_i)$

$c_{molaire}$ telle que $Q = nc_{molaire}(T_f - T_i)$

$$dQ = nc_v dT + l dV$$

$$dQ = nc_p dT + h(n) dp$$

Définition des chaleurs molaires (dérivées partielles) :

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

5 Énergie interne

5.1 Vitesse moyenne de l'agitation d'une molécule monoatomique

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$$

m la masse de la molécule, T la température en K, k la constante de Boltzmann

6 Transformations

Dans le cas d'une compression, le travail peut être trouvé de la façon suivante (force de poussée) :

$$dW = -pdV$$
$$W = \int_1^2 -pdV$$

6.1 Enthalpie

$$H = U + pV$$

D'où le premier principe :

$$W = W_{trans} + W_{tech}$$
$$\Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p = Q + W_{tech}$$

6.2 Entropie (unités : J.K⁻¹)

Réversible :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Irréversible :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} + dS_{irrev}$$

6.3 Identité thermodynamique

Dans système fermé :

$$dU = TdS - pdV$$

De même :

$$dH = TdS + Vdp$$

7 Cycles thermodynamiques

7.1 Rendement

$$\eta = \left| \frac{E_{recup}}{E_{fournie}} \right|$$

Pour un cycle de Carnot (Q_1 la chaleur fournie au système, et Q_2 la source froide se prenant de l'énergie au système).

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_1} \right| = -\frac{W}{Q_1}$$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

8 Gaz parfait

$$pV = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{N}{N_A} \frac{RT}{V} = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = \bar{n}kT$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \frac{m}{V} \frac{R}{M} T = \rho rT$$

Avec p la pression en Pa, V le volume en m^3 , T la température en K, n le nombre de moles, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), N le nombre de molécules, \bar{n} la densité volumique de ces molécules, ρ la masse volumique et r la constante des gaz parfaits pour un gaz particulier.

8.1 Loi de Dalton

$$(p_1 + p_2)V = (n_1 + n_2)RT$$

8.2 Loi de Van der Waals

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

8.3 Énergie interne

Molécule monoatomique : $U = \frac{3}{2}kN_A T = \frac{3}{2}RT$

Molécule diatomique : $U = \frac{5}{2}kN_A T = \frac{5}{2}RT$

8.4 Lois de Joule d'un gaz parfait

U ne dépend que de la température pour un gaz parfait : $U = U(T)$

H ne dépend que de la température pour un gaz parfait : $H = H(T)$

8.5 Chaleurs molaires d'un gaz parfait

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}R \quad \text{gaz monoatomique}$$

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{5}{2}R \quad \text{gaz diatomique}$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = c_v + R$$

8.6 Relation de Mayer

$$c_p - c_v = R$$

8.7 Transformations réversibles d'un gaz parfait

8.7.1 Isotherme

$$\begin{aligned}dT &= 0; dU = 0; dH = 0 \\dQ &= ldV = pdV = hdp = -Vdp\end{aligned}$$

8.7.2 Isochore

$$\begin{aligned}dV &= 0; dW = 0 \\dQ &= dU = c_v dT \\dH &= c_p dT\end{aligned}$$

8.7.3 Isobare réversible

$$\begin{aligned}dp &= 0 \\dW &= -pdV \\dH &= dQ = c_p dT \\dU &= c_v dT\end{aligned}$$

8.7.4 Adiabatique réversible

$$\begin{aligned}dQ &= 0; dS = 0; \\dW &= dU = -pdV\end{aligned}$$

8.7.5 Lois de Laplace (transformation adiabatique réversible ou isentropique)

Coefficient de Laplace :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Lois :

$$\begin{aligned}c_p - c_v &= R \\TV^{\gamma-1} &= cste \\T^{\gamma}p^{1-\gamma} &= cste \\pV^{\gamma} &= cste\end{aligned}$$