

THERMODYNAMIQUE / Formulaire

Principes généraux

Premier principe de la thermodynamique :

Les variations d'énergie interne d'un système isolé sont effectuées sous forme d'échanges de travail et de chaleur : $dU = \delta Q + \delta W$

Travail élémentaire échangé pour un système compressible :

$+ \delta W = -P \cdot dV$ où P est la pression exercée et dV la variation élémentaire de volume

Les variations d'entropies au cours d'une transformation infinitésimale réversible s'expriment par $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

les variations d'entropie au cours d'un processus irréversible sont toujours telles que $\Delta S > 0$.

L'état d'équilibre correspond à l'état d'entropie maximale : $dS = 0$

Coefficients calorimétriques

Capacité thermique	$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (\text{J K}^{-1})$
Capacité thermique molaire	$C_m = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad (n : \text{nombre de mole}) \quad (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
Capacité thermique massique	$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad (m : \text{masse de matière}) \quad (\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1})$

Autres fonctions thermodynamiques :

Enthalpie	$H = U + PV$
Energie libre	$F = U - TS$
Enthalpie libre	$G = U - TS + PV$

Relations de MAXWELL

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
--	---	---	--

Expression des échanges de chaleur :

$\delta Q = \ell dV + C_V dT$	$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ $\ell = \left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T = (C_P - C_V) \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 1 ^{ère} relation de Clapeyron
$\delta Q = h dP + C_P dT$	$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ $h = \left(\frac{\delta Q}{dP}\right)_T = -(C_P - C_V) \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 2 ^{ème} relation de Clapeyron
$\delta Q = \lambda dP + \mu dV$	$\lambda = \left(\frac{\delta Q}{dP}\right)_P = C_V \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad \mu = \left(\frac{\delta Q}{dP}\right)_V = C_P \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$

Coefficients de compressibilité

Coefficient de compressibilité isotherme	$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
Coefficient de compressibilité isentropique	$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$
Formule de REECH	$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma = \frac{C_P}{C_V}$

Les gaz parfaits

Caractéristiques générales

Equation d'état	$PV = nRT$ P : pression ; V : volume ; n : nombre de moles de gaz ; T : température (Kelvin) ; R constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Energie interne	$U = \frac{3}{2}nRT$ ou encore $dU = C_V \cdot dT$
Capacité calorifique à volume constant	$c_{Vn} = \frac{3}{2}R = 12,47 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ monoatomique $c_{Vn} = \frac{5}{2}R = 20,78 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ diatomique
Capacité calorifique à pression constante	$c_{Pn} = \frac{5}{2}R = 20,78 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ monoatomique $c_{Pn} = \frac{7}{2}R = 29,10 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ diatomique
Relation de MAYER	$C_P - C_V = nR$
Expression de γ	$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3} = 1,667$ monoatomique ; $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{7}{5} = 1,4$ diatomique

Autres coefficients calorimétriques

$\ell = P$	$h = -V$	$\lambda = \frac{3}{2}V$	$\mu = \frac{5}{2}P$
------------	----------	--------------------------	----------------------

Coefficients thermoélastiques

Coefficient de dilatation isobare	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$
Coefficient de variation de pression isochore	$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} = \alpha$
Coefficient de compressibilité isotherme	$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P}$
Coefficient de compressibilité isentropique	$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{P \cdot \gamma}$

Transformations d'un gaz parfait

Transformations	définition	Expression du travail	Transfert thermique	Energie interne
Isobare	$P = \text{cste}$ $\frac{V}{T} = \text{cste}$	$W = -P(V_{\text{final}} - V_{\text{initial}})$	$Q = C_P (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$	$\Delta U = C_V (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$
Isochore	$V = \text{cste}$ $\frac{P}{T} = \text{cste}$	$W = 0$	$Q = C_V (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$	$\Delta U = C_V (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$
isotherme	$T = \text{cste}$ $PV = \text{cste}$	$W = nRT \cdot \ln \left(\frac{V_{\text{initial}}}{V_{\text{final}}} \right)$ $W = nRT \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{initial}}} \right)$	$Q = -W$	$\Delta U = 0$
isentropique	$PV^\gamma = \text{cste}$ $P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = \text{cste}$ $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$	$W = \frac{P_{\text{final}}V_{\text{final}} - P_{\text{initial}}V_{\text{initial}}}{\gamma - 1}$ $W = C_V (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$	$Q = 0$	$\Delta U = C_V (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$

Variation d'entropie d'un gaz parfait :

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{P_{\text{final}} V_{\text{final}}^\gamma}{P_{\text{initial}} V_{\text{initial}}^\gamma} \right)$$