

Thermodynamique : Formules utiles

La thermodynamique apporte de nombreuses formules permettant de connaître les caractéristiques et les paramètres d'état d'un système. Dans de nombreux cas, ces formules sont spécifiques à un type de système ou de transformation.

Ce formulaire vous regroupera les différents cas de figure auxquels vous pourrez être confrontés.

Formules valables quelque soit le système et la transformation :

1^{er} principe de la thermodynamique :

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q \text{ ou } dU = \delta W + \delta Q$$

avec ΔU la variation d'énergie interne du système, W le travail et Q le transfert thermique.

On peut également définir l'enthalpie (utile dans le cas des transformations isobares) :
 $H = U + pV$

Pour un système soumis uniquement à des forces pressantes, $\delta W = -p_{ext} \cdot dV$.

Dans le cadre d'une transformation quasistatique ou réversible : $\delta W = -pdV$

2^{er} principe de la thermodynamique :

$$\Delta S = S_e + S_c = \int \frac{\delta Q_{echangé}}{T_{surf}} + S_c \text{ ou } dS = \delta S_e + \delta S_c$$

Remarque : Si la transformation est réversible, $S_c=0$, sinon $S_c>0$.

La variation d'entropie peut se calculer en utilisant les identités thermodynamiques :

Identités thermodynamiques :

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \text{ et } dH = T \cdot dS + V \cdot dp$$

Formules valables pour l'étude d'un gaz parfait

Pour toutes les transformations :

$$\Delta U = C_v \Delta T = C_v (T_f - T_i) \text{ et } \Delta H = C_p \Delta T = C_p (T_f - T_i)$$

avec $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$ et $C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$ tels que $C_p - C_v = nR$ (relation de Mayer)

A l'aide des identités thermodynamiques on trouve également les relations sur l'entropie :

$$\Delta S_{GP}(T, V) = C_v \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \text{ ou } \Delta S_{GP}(T, P) = C_p \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

Pour une transformation isobare :

$$Q = \Delta H = C_p \Delta T$$

Pour une transformation isochore :

$$W = 0 \text{ et } Q = \Delta U = C_v \Delta T$$

Pour une transformation isotherme :

$$\Delta U = \Delta H = 0 \text{ et } W + Q = 0$$

Si de plus, la transformation est quasistatique ou réversible, alors :

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right).$$

Pour une transformation adiabatique :

$$Q = 0 \text{ et } W = \Delta U = C_v \Delta T$$

Si de plus, la transformation est quasistatique ou réversible, alors on a les relations de Laplace :

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \quad T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1} \quad P_i^{1-\gamma} T_i^\gamma = P_f^{1-\gamma} T_f^\gamma.$$

Formules valables pour l'étude d'une phase condensée

Les phases condensées (liquides et solides) sont peu dilatables et incompressibles. $V=Cte$ et $P=Cte$.

Pour toutes les transformations :

$$\Delta U \approx \Delta H \approx C \Delta T = mc \Delta T = n C_m \Delta T$$

avec C la capacité thermique du système (en J/K), c la capacité thermique massique (en J/K/kg) et C_m la capacité thermique molaire (en J/K/mol)

A l'aide des identités thermodynamiques on trouve également la variation d'entropie :

$$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = mc \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = n C_m \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$