

Thermochimie

1. Thermodynamique

✓ Premier Principe

$$\Delta U = W + Q$$

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ &= T \cdot dS - p \cdot dV \\ &= -p \cdot dV + e \cdot dq + \delta Q \end{aligned} \quad \text{car } \delta W = -p_{\text{ext}} \cdot dV$$

✓ Second Principe

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \quad (\text{entropie d'échange})$$

$$\delta S_c \geq 0 \quad (\text{entropie créée})$$

✓ Enthalpie

$$dH = dU + p \cdot dV$$

✓ Enthalpie Libre

$$\begin{aligned} dG &= dH - T \cdot dS \\ &= dU + p \cdot dV - T \cdot dS \\ &= -T \cdot \delta S_c + e \cdot dq \end{aligned}$$

2. Potentiels Chimiques

✓ Définition

$$\mu^* = \frac{\delta U}{\delta n} = \frac{\delta H}{\delta n} = \frac{\delta G}{\delta n}$$

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu^* \cdot dn$$

$$dH = T \cdot dS - V \cdot dp + \mu^* \cdot dn$$

✓ Dérivée première

$$\frac{\delta \mu^*}{\delta T} = -\frac{\delta S}{\delta n} = -S_m$$

$$\frac{\delta \mu^*}{\delta p} = \frac{\delta V}{\delta n} = V_m$$

✓ Dérivée seconde

$$\frac{\delta^2 \mu^*}{\delta T^2} = -\frac{C_{p,m}}{T} = \frac{\delta S_m}{\delta T}$$

$$\frac{\delta^2 \mu^*}{\delta p \delta T} = \alpha \cdot V_m$$

α = coeff thermoélastique (de dilatation isobare)

$$\frac{\delta^2 \mu^*}{\delta p^2} = \frac{\delta V_m}{\delta p} = -\chi_T \cdot V_m$$

χ_T = coeff de compressibilité isotherme

✓ Gibbs - Helmholtz

$$H_m = -T^2 \cdot \frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{\mu^*}{T} \right) \quad (\text{enthalpie molaire})$$

✓ Capacités thermiques molaires

$$C_{v,m} = \frac{\delta U_m}{\delta T}$$

$$C_{p,m} = \frac{\delta H_m}{\delta T}$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = T \cdot \frac{\delta p}{\delta T} \cdot \frac{\delta V}{\delta T}$$

✓ Mayer Généralisée

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \alpha \cdot \beta \cdot p \cdot V \cdot T$$

α, β = coeffs thermoélastiques

✓ Gaz Parfaits (Mayer)

$$C_{p,m} - C_{v,m} = T \cdot \frac{R}{V_m} \cdot \frac{R}{p} = R$$

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

3. Mélanges

✓ *Enthalpie libre*

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot dn_i$$

$$\mu_i = \frac{\delta U}{n_i} = \frac{\delta H}{n_i} = \frac{\delta G}{n_i}$$

✓ *Schwarz*

$$\frac{\delta \mu_i}{\delta p} = \frac{\delta V}{\delta n_i} = \bar{V}_i$$

✓ *Gibbs - Helmholtz*

$$H_i = -T^2 \cdot \frac{\delta}{\delta T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)$$

✓ *Gibbs - Duhem*

$$-D \cdot dT + V \cdot dp = \sum_{i=1}^N n_i \cdot d\mu_i$$

Transformation	Relation p, V, T	$W = -\int p dV$	Q	ΔU	ΔH
isobare	$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1}$	$-p(V_2 - V_1)$	$Q = C_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$	$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$
isochore	$\frac{p_2}{T_2} = \frac{p_1}{T_1}$	$W = 0$	$Q = C_v(T_2 - T_1)$	$\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$	$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$
isotherme	$p_2 V_2 = p_1 V_1$	$p_1 V_1 \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$	$Q = -W$	$\Delta U = 0$	$\Delta H = 0$
isentropique (adiabatique réversible)	$\frac{p_1 V_1^\gamma}{T_1 p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \frac{p_2 V_2^\gamma}{T_2 p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$	$\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$ ou $C_v(T_2 - T_1)$	$Q = 0$	$\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$	$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$

	Gaz parfait monoatomique	Gaz parfait	Liquide incompressible	Solide de volume constant
dU	$dU = C_v dT$	$dU = C_v dT$	$dU = C dT$	$dU = C dT$
H	$H = \frac{5}{2} nRT$	$H = U + pV$	$H \approx U$	$H \approx U$
dH	$dH = C_p dT$	$dH = C_p dT$	$dH = C dT$	$dH = C dT$
C_v	$C_v = \frac{3}{2} nR$	$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$	$C_v \approx C_p \approx C$	$C_v \approx C_p \approx C$
C_p	$C_p = \frac{5}{2} nR$	$C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$	$C_v \approx C_p \approx C$	$C_v \approx C_p \approx C$
γ	$\gamma = \frac{5}{3}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	$\gamma \approx 1$	$\gamma \approx 1$