

Etude de systèmes thermodynamiques

T1 – Chapitre 2

I. Systèmes purement thermiques

$$dU = TdS = CdT$$

indilatable	\Leftrightarrow	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$
incompressible	\Leftrightarrow	$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0$

II. Système ouvert

1. Corps pur homogène

Ext.	S	V	n ou m
Int.	T	$-P$	μ ou g

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

$$g = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{S,V} \quad \text{ou} \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$$

2. Relations massique et molaires

$$\text{Equation d'Euler : } \boxed{G = \mu n} \quad \boxed{X = mx = nX_m}$$

$$\text{Relation de Gibbs Duhem : } \underline{SdT - VdP + nd\mu = 0}$$

On a donc $\mu = G_m(T, P)$, c'est le potentiel chimique. $d\mu = -S_m dT + V_m dP$

$$\underline{\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}} \quad \text{à } T = \text{cst}$$

3. Equilibre chimique d'un système isolé

$$S \text{ est maximum à l'équilibre.} \quad T_A = T_B \quad P_A = P_B \quad \mu_A = \mu_B$$

4. Equilibre entre N espèces chimique à T_{ext} et P_{ext} constantes

$$x_i = \frac{m_i}{m} \quad g_1 = \dots = g_N$$