

# Retour sur les principes thermodynamiques

## I - Transformations d'un système thermodynamique

### • Grandeurs d'état :

- ▷ Variables d'état = petit nombre de grandeurs d'état qui suffisent à décrire totalement l'état du système (maximum  $P, V, T, n$  et souvent moins grâce aux équations d'état)
- ▷ Fonctions d'état = grandeurs d'état qui se déduisent des variables d'état.
- ▷ Les grandeurs d'état ne dépendent **QUE** de l'état actuel du système et **PAS DU TOUT** des détails de la transformation qui a amené le système dans cet état.

### • Caractéristiques des transformations :

- ▷ Iso-quelque chose = grandeur d'état du système constante ;
- ▷ Mono-quelque chose = paramètre extérieur constant ;
- ▷ Ne pas confondre isotherme et adiabatique :
  - p.ex. une compression adiabatique augmente la température (cf. vidéo coton qui s'enflamme) ;
  - p.ex. la fonte d'un glaçon est isotherme mais nécessite un transfert thermique.
- ▷ Transformation brutale = adiabatique ;
- ▷ Transformation à l'air libre = monobare et monotherme.

## II - Modèle du gaz parfait

- **Équation d'état** :  $PV = nRT$  (+ versions molaire et massique) ;
- **Lois de Joule** :  $U$  et  $H$  ne dépendent que de  $T$ , mais pas de  $P$ .

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{et} \quad \Delta H = C_P \Delta T$$

- **Relation de Mayer** + définition de  $\gamma = C_P/C_V$  :

$$H = U + PV = U + nRT \quad \text{donc} \quad C_P = C_V + nR \quad \text{d'où} \quad \begin{cases} C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \end{cases}$$

- **Lois de Laplace** : **UNIQUEMENT** au cours des transformations isentropiques ( $\simeq$  adiabatiques + réversibles) d'un GP.

$$PV^\gamma = \text{cte} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cte} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$$

- **Variation d'entropie  $\Delta S$**  : donnée si nécessaire.

🔥🔥🔥 **Attention !** Ne pas utiliser ces relations lorsque des données d'un fluide réel sont fournies (table ou diagramme).

## III - Modèle de la phase condensée indilatable incompressible

- **Équation d'état** :  $V = \text{cte}$  indépendante de  $T$  (indilatable) et  $P$  (incompressible) ;
- **Loi de Joule** :  $C_V = C_P$  (ODG :  $c \sim \text{qq } 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$$\Delta U = \Delta H = C \Delta T = mc \Delta T$$

- **Variation d'entropie** : théoriquement donnée ou redémontrée, mais bon ...

$$\Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I}$$

🔥🔥🔥 **Attention !** Ne pas utiliser ces relations lorsque des données d'un fluide réel sont fournies (table ou diagramme).

## IV - Changements d'état

- **Température et pression de coexistence** : la pression et la température ne sont plus indépendantes
  - ▷ À pression fixée, la coexistence n'est possible qu'à une seule température  $T = T_{\text{sat}}(P)$  (température de saturation);
  - ▷ À température fixée, la coexistence n'est possible qu'à une seule pression  $P = P_{\text{sat}}(T)$  (pression de vapeur saturante).

- **Enthalpie (massique) de changement d'état** : p.ex. vaporisation ( $\Delta_{\text{vap}}h \sim \text{qq } 100 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$$\Delta H = m_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}}h$$

avec  $m_{\text{vap}}$  la masse qui se vaporise au cours de la transformation.

- **Entropie (massique) de changement d'état** :

$$\Delta S = m_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}}s = m_{\text{vap}} \frac{\Delta_{\text{vap}}h}{T_{\text{vap}}}$$

## V - Principes de la thermodynamique

- **Formulation la plus générale** : version transformation finie

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_{\text{pp}} = W_p + W_{\text{nc}} + Q$$

- ▷ Ne pas confondre les variations des fonctions d'état, indépendantes des détails de la transformation, et les échanges énergétiques, qui en dépendent fortement.
- ▷ Énergies **algébriques reçues** par le système :
  - $W_p = - \int P_{\text{ext}} dV$  le travail des forces de pression extérieure;
  - $W_{\text{nc}}$  les autres travaux non conservatifs (aussi noté  $W_i$  pour « travail indiqué »);
  - $Q$  transfert thermique = chaleur échangée.

- **En pratique** : variations d'énergie mécanique presque toujours négligeables devant les variations d'énergie interne.

- **Autres formulations** :

- ▷ version infinitésimale :

$$dU = \delta W_p + \delta W_{\text{nc}} + \delta Q$$

- ▷ version puissance :

$$\frac{dU}{dt} = \mathcal{P}_p + \mathcal{P}_{\text{nc}} + \mathcal{P}_{\text{th}}$$

- **Premier principe en enthalpie** : valable pour une transformation isobare ou monobare, avec équilibre mécanique dans les états initial et final.

$$\Delta H = W_i + Q \quad dH = \delta W_i + \delta Q \quad \frac{dH}{dt} = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{\text{th}}$$

Travail des forces de pression = inclus dans la variation d'enthalpie.

- **Conductance et résistance thermique** : puissance thermique (= flux thermique) échangée entre deux systèmes

$$\Phi_{\text{reçu}} = \mathcal{P}_{\text{th re\c{u}e}} = G_{\text{th}}(T_{\text{ext}} - T) = \frac{1}{R_{\text{th}}}(T_{\text{ext}} - T).$$

- **Second principe** :

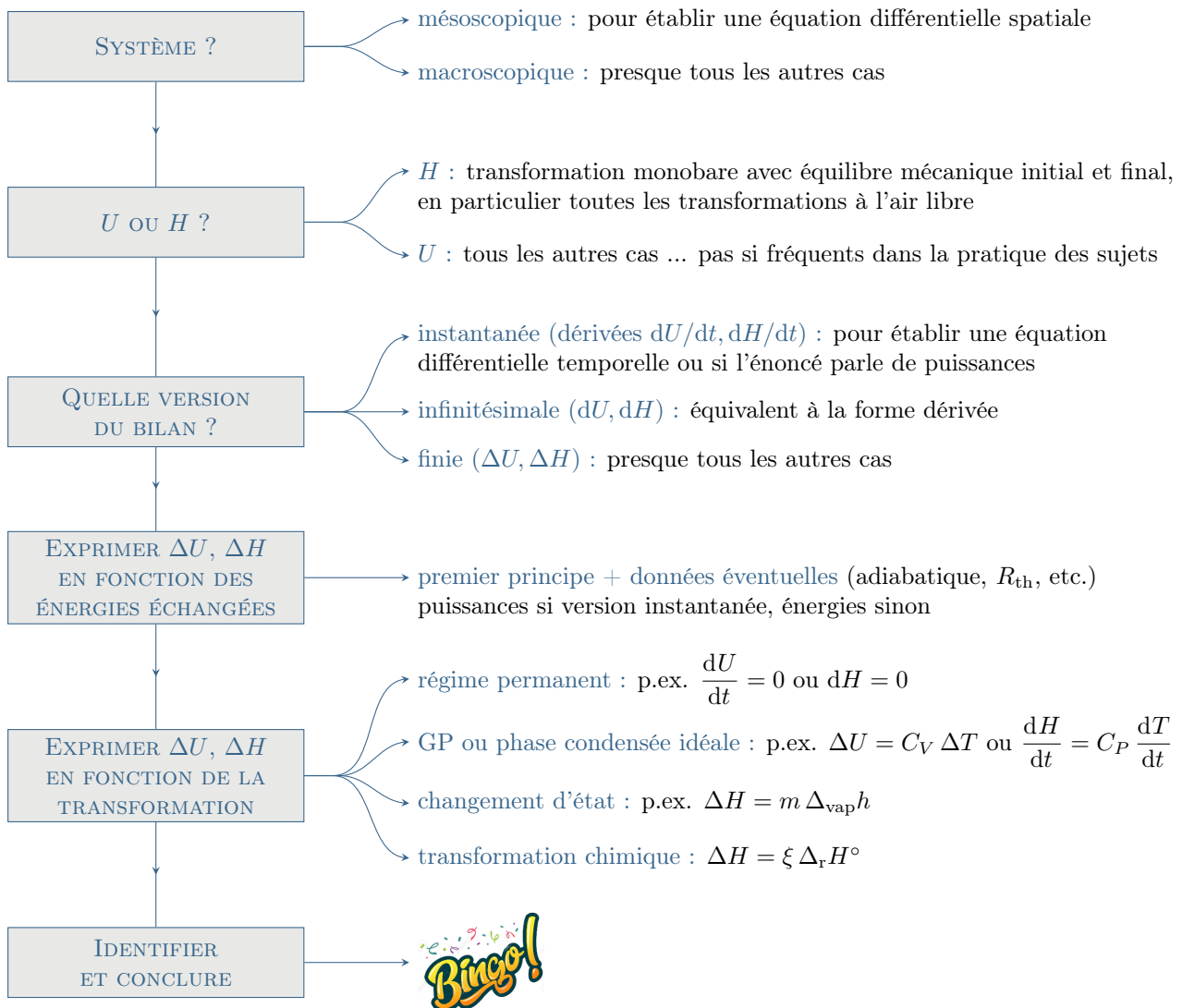
$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_c = \sum \frac{Q}{T_{\text{ext}}} + S_c \quad dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_c = \sum \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$$

- ▷ L'entropie peut être créée mais pas détruite :  $S_c \geq 0$ ;
- ▷ L'entropie d'un système peut diminuer s'il cède plus d'entropie qu'il n'en crée :  $S_{\text{éch}}$  est de signe quelconque.

- **Origines des irréversibilités** : inhomogénéités + frottements.

## Schéma bilan : Réaliser un bilan enthalpique ou énergétique

Ce schéma bilan replace tout ce que nous verrons cette année, mais tout n'est pas abordé dès ce chapitre.



## Schéma bilan : Réaliser un bilan entropique

Ce schéma bilan replace tout ce que nous verrons cette année, mais tout n'est pas abordé dès ce chapitre.

