

Transformations infinitésimales en thermodynamique

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** :

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

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

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

- **Lois de Laplace** : **UNIQUEMENT** au cours des transformations isentropiques (= 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 ΔS** : 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_{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

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

- ▷ Ne pas confondre les variations des fonctions d'état, indépendantes des détails de la transformation, et les échanges énergétiques, qui en dépendent fortement.
- ▷ Énergies **algébriquement reçues** par le système :
 - $W_p = - \int P_{\text{ext}} dV$ le travail des forces de pression extérieure;
 - W_i les autres travaux (« 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 :

$$dU = \delta W_p + \delta W_i + \delta Q$$

- ▷ version instantanée :

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

- **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

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{P}_{\text{th},1 \rightarrow 2} = G_{\text{th}}(T_1 - T_2) = \frac{1}{R_{\text{th}}}(T_1 - T_2).$$

Signe dans l'écart de température à retrouver qualitativement.

- **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 : $S_c \geq 0$;
- ▷ En revanche 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.

VI - Enthalpie libre

- **Définition** : $G = H - TS$
- **Critère d'évolution** : au cours de toute transformation isobare, isotherme et spontanée ($\delta W_i = 0$), on a

$$\delta S_c \geq 0 \quad \Longleftrightarrow \quad dG \leq 0.$$

- **Travail maximal récupérable** : quelle que soit la façon dont la transformation est réalisée, le travail récupérable en partant d'un état I et aboutissant à un état F est borné par la variation d'enthalpie libre

$$W_{\text{fourni}} = |W_i| \leq |\Delta G|$$

Borne atteinte pour une transformation réversible.

- **Interprétation physique de l'entropie créée** (hors programme) : quand de l'entropie est créée, c'est que de l'énergie est mal utilisée, c'est-à-dire dissipée par transfert thermique dans l'environnement alors qu'elle aurait pu être récupérée sous forme de travail.

VII - Identités thermodynamiques

- **Expressions** : système de composition variable

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

avec le potentiel chimique défini par

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \left(= \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S, P, n_{j \neq i}} \right)$$

- **Lien entre différentielle et dérivées partielles** : p.ex. pour $f(x, y)$:

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy.$$

ce qui permet d'identifier de nouvelles expressions de T et P :

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n} = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P, n} \quad \text{et} \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, n}.$$

Schéma bilan : Réaliser un bilan enthalpique ou énergétique

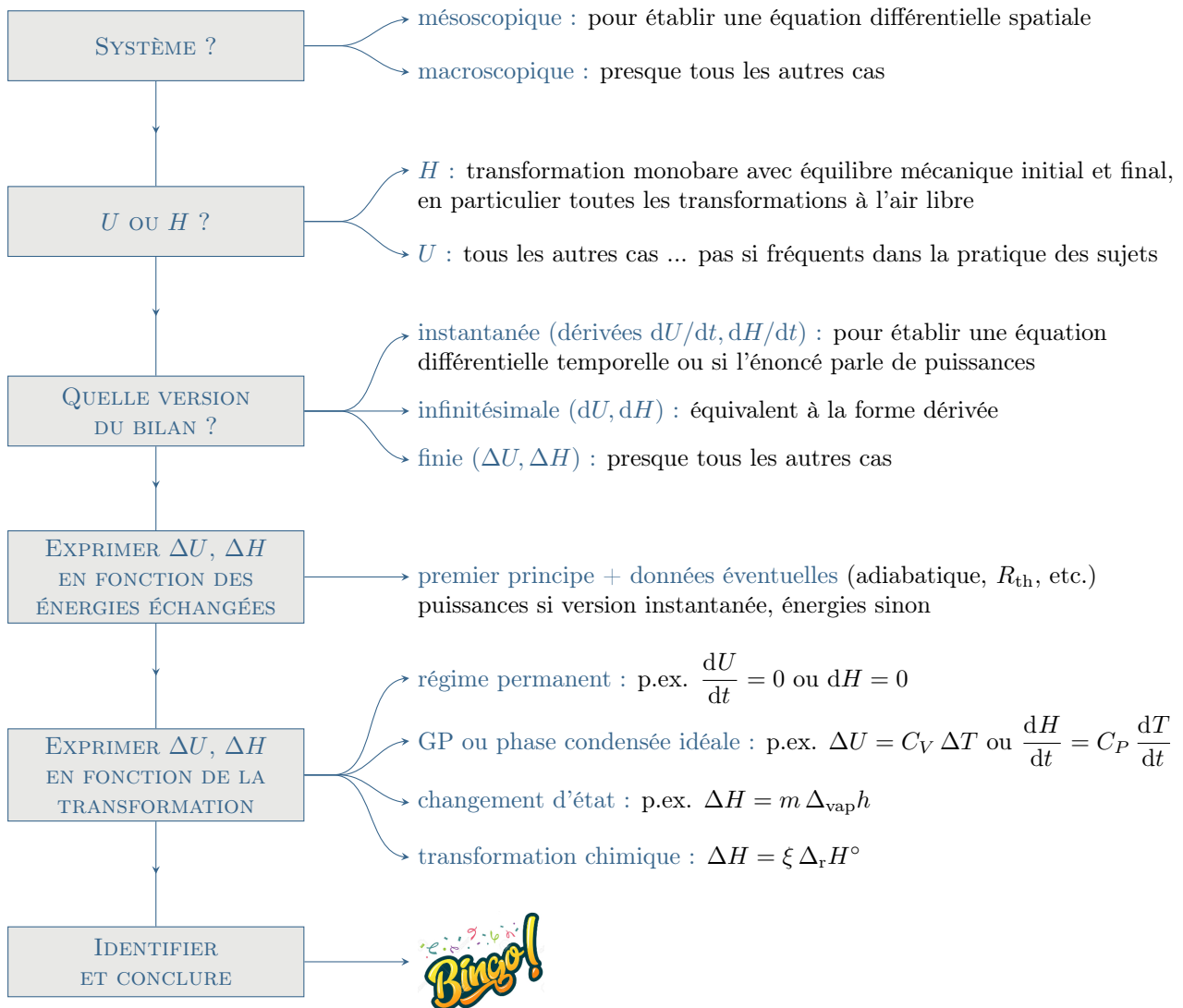


Schéma bilan : Réaliser un bilan entropique