

LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE: BILAN

Le 1^{er} principe

⇒ Pour une transformation finie : $\Delta E_m + \Delta U = W + Q$, si ΔE_m négligeable $\Delta U = W + Q$

⇒ Pour une transformation infinitésimale: $d(E_m + U) = \delta W + \delta Q$, si dE_m négligeable
 $dU = \delta W + \delta Q$

Expression du travail

⇒ cas général : $W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV$

⇒ Si transformation quasi-statique: $W = -\int_{V_i}^{V_f} P dV$

Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie H

⇒ $H = U + PV$

⇒ Pour une transformation **monobare** d'un système fermé $\Delta H = Q$

Détente de Joule-Gay Lussac

⇒ Conservation de U

⇒ Pour un GP : $T_i = T_f$ (détente isotherme si détente quasi-statique)

Détente de Joule-Kelvin

⇒ Conservation de H pour l'unité de masse de fluide transvasé (Voir cours de PT)

⇒ Pour un GP, détente monotherme

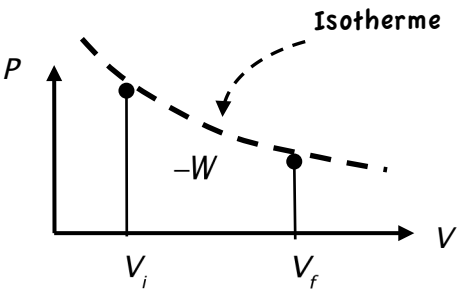
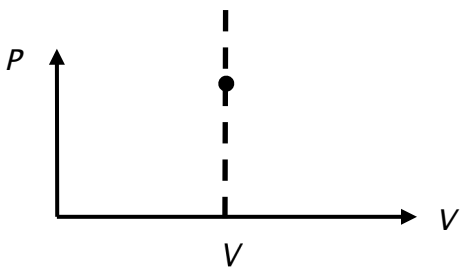
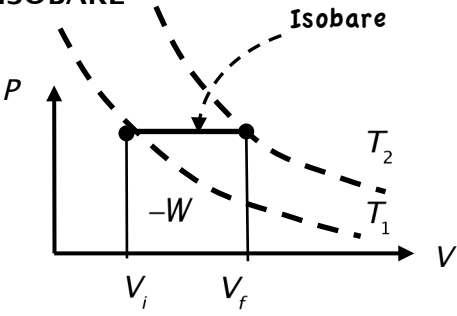
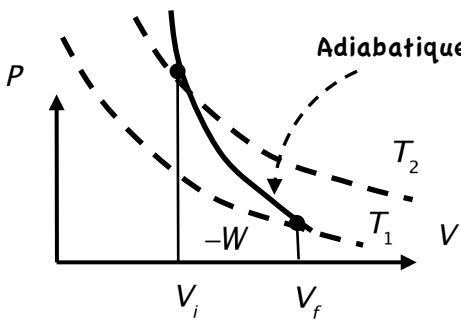
Capacités thermiques

⇒ $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ et $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

C_V et C_P sont accessibles de façon expérimentale

	GPM	GP	Phase condensée
U	$U = \frac{3}{2}nRT$	$dU = C_V dT$	$dU \approx C_V(T) dT$
C_V	$C_V = \frac{3}{2}nR$	$C_V > \frac{3}{2}nR$	$C_V \approx C_P \approx C$
H	$H = \frac{5}{2}nRT$	$dH = C_P dT$	$dH \approx C_P(T) dT$
C_P	$C_P = \frac{5}{2}nR$	$C_P > \frac{5}{2}nR$	$C_V \approx C_P \approx C$
$C_P - C_V$	nR	nR	≈ 0
$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$	$\frac{5}{3}$	$\gamma = \gamma(T)$	$\gamma \approx 1$

EXEMPLES DE TRANSFORMATIONS QUASI-STATIQUES POUR UN GAZ PARFAIT

Diagramme $P - V$	ISOTHERME 	ISOCORE 
Caractéristique de la transformation	$T = \text{cste}$	$V = \text{cste}$
1 ^{er} principe	$Q = -W$	$\Delta U = Q$
Travail	$W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$	0
Autres relations	$PV = \text{cste}$	$Q = nC_{V,\text{mol}} \Delta T$ (pour $C_{V,\text{mol}} = \text{cste}$)
Diagramme $P - V$	ISOBARE 	ADIABATIQUE 
Caractéristique de la transformation	$P = \text{cste}$	$Q = 0$
1 ^{er} principe	$Q = \Delta U - W$	$\Delta U = W$
Travail	$W = -P(V_f - V_i)$	$W = \frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{(k - 1)}$
Autres relations	$Q = nC_{P,\text{mol}} \Delta T$ (pour $C_{P,\text{mol}} = \text{cste}$)	$PV^\gamma = \text{cste}$ $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$ $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$

École Polytechnique	Glasgow school	Berlin school	Edinburgh school
			
Sadi Carnot (1796-1832)	William Thomson (1824-1907)	Rudolf Clausius (1822-1888)	James Maxwell (1831-1879)
Vienna school	Gibbsian school	Dresden school	Dutch school
			
Ludwig Boltzmann (1844-1906)	Willard Gibbs (1839-1903)	Gustav Zeuner (1828-1907)	Johannes van der Waals (1837-1923)

TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES PARTICULIERES

On considère un **système thermodynamique fermé** qui subit une transformation pour passer d'un **état initial** d'équilibre thermodynamique à un **état final** d'équilibre thermodynamique.

Transformation isotherme

La température T du système reste constante pendant toute la transformation.

Transformation monotherme

la température extérieure au système reste constante et le système est en équilibre avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final donc $T_{\text{El}} = T_{\text{EF}} = T_{\text{ext}}$. Par contre, on ne peut rien dire de la température du système au cours de la transformation.

Transformation isobare

La pression P du système reste constante.

Transformation monobare

La pression extérieure est constante et le système est en équilibre avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final donc $P_{\text{El}} = P_{\text{EF}} = P_{\text{ext}}$. Par contre, on ne peut rien dire de la pression du système au cours de la transformation.

Transformation isochore

Le volume du système reste constant.

Transformation adiabatique

Il n'y a aucun transfert thermique avec l'extérieur, $Q = 0$.

Transformation cyclique

L'état final est identique à l'état initial (c'est le cas dans les machines thermiques).

Transformation ouverte

L'état final est différent de l'état initial, c'est le cas le plus général.

Transformation quasi-statique

Tout état intermédiaire est infiniment proche d'un état d'équilibre thermodynamique. Une telle transformation dure un temps infini !

Transformation réversible et irréversible

Une transformation est **réversible** s'il est possible, en passant par le même chemin, de ramener dans leur état initial le système et le milieu extérieur (l'environnement). Dans ce cas, l'entropie créée est nulle, $S_{\text{créée}} = 0$, cela signifie que le sens de l'écoulement du temps n'a plus d'influence sur cette transformation. En termes de conditions expérimentales, une transformation est réversible si elle est quasi-statique (durée infinie) et si les processus dissipatifs (frottements solides et fluides, diffusion de chaleur...) sont absents.

Il s'agit d'un **cas limite irréel imaginaire**. Dans la réalité, les transformations sont **irréversibles**, c'est-à-dire $S_{\text{créée}} > 0$.

Transformation isentropique

Une transformation est isentropique ($\Delta S_{\text{système}} = 0$) si elle est **réversible** ($S_{\text{créée}} = 0$) et **adiabatique**

$$\left(S_{\text{échangée}} = 0 = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{surface}}} = 0 \right).$$