

# Les Deux principes de la Thermodynamique

## 1er Principe (conservation de l'énergie)

$dU = \delta W + \delta Q$   
 ou  $\Delta U = W + Q$

### TRAVAIL W

$\delta W = -P \cdot dV$   
 pour les forces de pression  
 si la transfo est de plus réversible alors  $P = P_{ext}$

$\delta W = +Tension \cdot dq$   
 (en conv récept) pour les forces électriques

$\delta W = -\gamma \cdot dS$   
 pour les forces de surface (gamma) désigne la tension superficielle

### CHALEUR Q

$\delta Q = dU - \delta W$ ,  $\delta Q = q \cdot dt$  (lien avec la thermique)  
 appelée "chaleur sensible" dans le pro STTD

en gal, pour un liq ou un solide

$Q = dm \cdot L$ , en cas de chat d'état

$(h_B - h_A) + (e_{KB} - e_{KA}) + g \cdot (z_B - z_A) = w_m + q$

A et B désignent deux points du fluide en écoulement  
 - d'enthalpie massique : h  
 - d'énergie cinétique massique : eK  
 - d'altitude : z  
 g étant l'accélération de la pesanteur

$w_m$  désigne le travail indiqué (ou utile) massique  
 (à part des forces de pression déjà pris en compte dans le  $\delta W$ )  
 q est la chaleur massique

remarque : lors d'un changement d'état, la variation d'enthalpie contient le terme  $q_m \cdot L$

$C_{vm}$  est la capacité thermique à V constante molaire (J / mol.K)  
 $C_v$  est la capacité thermique à V constante massique (J / kg.K)

$C_v$  capacité thermique à volume constant (en J/K) peut s'écrire " $n \cdot C_{vm}$ " ou " $m \cdot c_v$ "

Pour un gaz parfait on peut écrire  $\Delta U = C_v \Delta T$   
 On l'écrit aussi pour un liquide et un solide

### VARIATION D'ENERGIE INTERNE $\Delta U$

U et S sont de fonctions d'états ce qui signifie que leurs variations  $\Delta U$  et  $\Delta S$  ne dépendent pas du chemin particulier suivi.  
 $\Delta U$  et  $\Delta S$  ne dépendent que des différences des valeurs des variables d'états (P, T, V, ...) dans les deux états

## 2nd Principe (fixe le "sens" des échanges énergétiques)

$\Delta S = S_e + S_c$   
 ou  $dS = \delta S_e + \delta S_c$

$\Delta S$  se calcule en connaissant les différences des valeurs des variables d'état (et grâce à une formule connue)

$S_e$  désigne l'entropie échangée (n'est pas une fonction d'état)  
 se calcule via  $\sum_i (2Q_i / T_i)$  ou  $\int 2Q_i / T_i$

$S_c$  est l'entropie créée (n'est pas une fonction d'état),  
 $S_c$  se calcule via la différence ( $\Delta S - S_e$ )  
 $s_c$  l'entropie massique infinitésimale créée, s'écrit sous la forme  $\delta q_c / T_c$  ce qui permet de quantifier les pertes  $\delta q_c$  (J/kg)

si la transformation est réversible alors  $S_c = 0$

sinon  $S_c > 0$

$T_c$  est la température du thermostat avec lequel l'échange  $\delta q_c$  a lieu

### $\Delta S_{cycle} = 0$

Enoncé de Lord Kelvin :  
 «Un système fermé décrivant un cycle et qui n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur ne peut pas fournir de travail au milieu extérieur : il ne peut fournir que de la chaleur et recevoir du travail du milieu extérieur.»

Enoncé de Kelvin-planck  
 «Il est impossible pour un moteur thermique effectuant un processus cyclique de convertir intégralement en travail la chaleur qu'il absorbe.»

Enoncé de Rudolf Clausius  
 «La chaleur ne passe pas d'elle-même d'un corps de basse température vers un corps de plus haute température.»

Enoncé de Sadi Carnot :  
 «Un moteur thermique ne peut fournir de travail que s'il prélève de la chaleur à une source de température élevée et en restitue à une source de température plus basse.»

- la liquéfaction (appelé à tort "condensation") libère de l'énergie vers ...
- la vaporisation consomme de l'énergie de ...
- La mise à profit du terme en  $dm \cdot L$  lors d'un chgt d'état peut améliorer les performances énergétiques d'une machine thermique.

voir la remarque sur les systèmes ouverts

$\Delta U_{cycle} = 0$

### Deux autres principes

Principe zéro :  
 « Deux corps en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux. »

Troisième principe :  
 L'entropie d'un corps pur vaut zéro lorsque la température (exprimée en Kelvin) vaut zéro.

SSI Le travail des forces de pression est négligeable (les variations de volume étant négligeables pour des phases condensées) et comme  $c = c_v = c_p$  on peut écrire  $dU = \delta Q = m \cdot c \cdot dT$

$dm$  : masse du système qui change d'état (kg)

L : chaleur latente (en J/kg) ou variation d'enthalpie massique du corps considéré