Application des principes.

1 Fonctions thermodynamiques.

1.1 Définitions.

1.1.1 Enthalpie H.

$$\boxed{H = U + P \cdot V \quad ; \qquad dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum \mu_i \cdot dn_i.}$$

1.1.2 Énergie libre F.

$$\boxed{F = U - T \cdot S \quad ; \qquad dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i.}$$

1.1.3 Enthalpie libre G.

$$\boxed{\begin{aligned} G &= U - T \cdot S + P_V \\ &= H - T \cdot S \\ &= F + P \cdot V \end{aligned} \quad ; \qquad dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum \mu_i \cdot dn_i.}$$

1.2 Calcul de S et H à l'aide de G.

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} \qquad \text{et} \qquad -\frac{H}{T^2} = \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_{p,n}.}$$

2 Bilan d'énergie et application de 1^{er} principe.

2.1 Bilan énergétique des systèmes *fermés*.

Transformation quelconque : $\Delta E + Q + W$.

Transformation adiabatique : $Q = 0$.

Transformation sans travail de pression : $\Delta E = Q + W$; si $U \equiv E$, alors : $\Delta U = Q + W$.

2.2 Bilan énergétique des écoulements permanents.

2.2.1 Hypothèses de travail.

Système : ouvert (contenu du réacteur).

Transferts de matière : uniquement à l'entrée et à la sortie ; exclusivement <u>convectifs</u>

Régime permanent : $D_{m_e} = D_{m_s}$, la masse est conservative : $m_{int} = cste$.

Transferts énergétiques :

- Thermique : négligés le long de la canalisation ; $\mathcal{P}_{th}$.
- Travail : Pendant dt : $\delta W_1 = P_e \cdot S_e \cdot v_e \cdot dt - P_s \cdot S_s \cdot v_s \cdot dt$. De plus, $D_m = \rho \cdot S \cdot v$.

  D'où : $\delta W_1 = \left(\dfrac{P_e}{\rho_e} - \dfrac{P_s}{\rho_s}\right) \cdot D_m \cdot dt$.
- Autre travail : $\delta W_2 = \mathcal{P}_W \cdot dt$.

Bilan en régime permanent :

- $dE = D_m \cdot dt \cdot (e_{m_s} - e_{m_e})$ avec $e_m = u_m + \dfrac{1}{2} \cdot v^2 + g \cdot z$.
- $\delta Q = \mathcal{P}_{th} \cdot dt$.
- $\delta W = \mathcal{P}_W \cdot dt + \left(\dfrac{P_e}{\rho_e} - \dfrac{P_s}{\rho_s}\right) \cdot D_m \cdot dt$.

D'où : $D_m \cdot (e_{m_s} - e_{m_e}) = \left(\dfrac{P_e}{\rho_e} - \dfrac{P_s}{\rho_s}\right) \cdot D_m + \mathcal{P}_W + \mathcal{P}_{th}$.

$$\boxed{\Longrightarrow \quad D_m \cdot \Delta\left(h \cdot m + \frac{1}{2} \cdot v^2 + g \cdot z\right) = \mathcal{P}_W + \mathcal{P}_{th}.}$$

3 Bilan entropique des systèmes *fermés*.

3.1 Relation de Clausius.

Relation générale. $\boxed{\dfrac{dS}{dt} \geqslant - \oiint \dfrac{\vec{j}_Q}{T_{ext}} \cdot d\vec{S}.}$

Cas où T_{ext} est uniforme : $\boxed{\dfrac{dS}{dt} \geqslant \dfrac{\delta Q}{T_{ext}}.}$

3.2 Application aux transformations *réversibles*.

Transformation adiabatique : $\vec{j}_Q \cdot d\vec{S} = 0$ en tout point de Σ. $\Delta S = 0$, pour une transformation finie et pour un cycle.

Transformation diatherme : Finie : $\Delta S = \displaystyle\int \frac{\delta Q}{T}$. Cycle : $\displaystyle\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$.

Transformation isotherme : Finie : $\Delta S = \dfrac{Q}{T}$. Cycle : $Q = 0$.

3.3 Application aux transformations *irréversibles*.

Transformation adiabatique : $\Delta S > 0$. (pas de cycle adiabatique irréversible).

Transformation diatherme : Finie : $\Delta S > \displaystyle\int \frac{\Delta Q}{T_{ext}}$. Cycle : $0 > \displaystyle\int \frac{\Delta Q}{T_{ext}}$.

Transformation isotherme : Finie : $\Delta S > \dfrac{Q}{T_{ext}}$. Cycle : $Q < 0$.

4 Machines thermiques.

4.1 Machines monothermes.

Machines réversibles : $Q = W = 0$.

Machines irréversibles : $Q < 0$ et $W > 0$.

4.2 Machines dithermes.

4.2.1 Nature du cycle.

Cas général : au moins 4 étapes. 2 mono-T et 2 adiabatiques.

Cas dy cycle de Carnot : les 4 étapes sont réversibles $\Longrightarrow$ 2 iso-T et 2 isentropiques.

4.2.2 Application des principes.

Premier principe : $\Delta U = 0 = Q_1 + Q_2 + W$.

Second principe : $\dfrac{Q_1}{T_1} + \dfrac{Q_2}{T_2} < 0$.

Diagramme de Raveau : Q_1 en fonction de Q_2.

4.2.3 Différents types de machines thermiques.

Moteur : $W < 0 \Longrightarrow Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$.

Pompe à chaleur : $Q_2 > 0 \Longrightarrow Q_1 < 0$ et $W > 0$.

Réfrigérateur : $Q_1 < 0 \Longrightarrow W > 0$.

4.2.4 Rendement et efficacité.

Rendement : $r = -\dfrac{W}{Q_1} = 1 + \dfrac{Q_2}{Q_1}$.

Efficacité : $e_p = -\dfrac{Q_1}{W}$ $e_r = \dfrac{Q_2}{W}$.

Premier théorème de Carnot : Pour une machine réversible, $r = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$.

5 Compléments.

5.1 Relations de Maxwell.

Soit $f(x,y,z) = \dfrac{\partial f}{\partial x} \cdot dx + \dfrac{\partial f}{\partial y} \cdot dy + \dfrac{\partial f}{\partial z} \cdot dz = \alpha \cdot dx + \beta \cdot dy + \gamma \cdot dz$.

Théorème de Schwartz : $\dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$.

D'où : $\dfrac{\partial \alpha}{\partial y} = \dfrac{\partial \beta}{\partial x}$.

6 Relations intéressantes.

- Conservation de la masse.
- Conservation de l'énergie.
- Equation d'état du gaz.
- Principe fondamental de la dynamique.