

1. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1^{ER} PRINCIPE = Bilan d'**énergie** lors d'une « transformation » d'un système fermé, i.e. l'évolution du système entre 2 états d'équilibre (au moins interne) « initial » et « final »
 = Relation qui lie la variation de l'**énergie interne U** ou de l'**enthalpie H = U + PV**, à l'énergie algébriquement reçue sous forme de **travail (W)** et de **chaleur (Q)**

Expression générale du 1^{ER} PRINCIPE

Pour une transformation **finie** :

$$\Delta U + \Delta E_c^{macro} + \Delta E_p^{macro} = W + Q = W_{fdp} + W' + Q$$

Pour une transformation **infinitésimale**

i.e une étape élémentaire d'une transfo **quasi-statique** (a fortiori réversible) :

$$dU + dE_c^{macro} + dE_p^{macro} = \delta W + \delta Q = \delta W_{fdp} + \delta W' + \delta Q$$

Expression du bilan selon la nature de la TRANSFORMATION :

(valable \forall système) :

1^{ERE} QUESTION A SE POSER :

LE SYSTEME EVOLUE-T-IL EN VASE CLOS OU EST-IL EN ECOULEMENT ?

• Cas d'une évolution en VASE CLOS : $\Delta U = W + Q$ car $\Delta E_c = \Delta E_p = 0$

- ✓ Transfo adiabatique : $Q = 0 \rightarrow \Delta U = W$
- ✓ Transfo isochore : $W_{fdp} = 0 \rightarrow \Delta U = W' + Q$
- ✓ Transfo monobare ou isobare : $W_{fdp} = -\Delta(PV) \rightarrow \Delta H = W' + Q$
- ✓ Transfo monotherme ou isotherme : RAS ! $\rightarrow \Delta U = W + Q$
- ✓ Plusieurs transfo formant un cycle : $\Delta U = 0 \rightarrow \sum_i W_i + Q_i = 0$
- ✓ Détente de Joule - Gay Lussac : $W = Q = 0 \rightarrow \Delta U = 0$

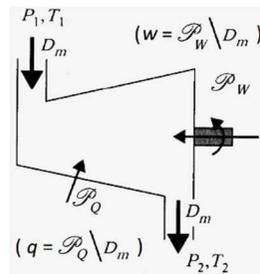
• Cas d'un ECOULEMENT PERMANENT à travers la partie active d'une machine :

Expression efficiente du 1^{er} principe :

$$" \Delta(h + e_c^{macro} + e_p^{macro}) = w + q "$$

i.e. $h_2 - h_1 + (c_2^2 - c_1^2)/2 + g(z_2 - z_1) = w + q$

ou $D_m(h_2 - h_1 + (c_2^2 - c_1^2)/2 + g(z_2 - z_1)) = \mathcal{P}_w + \mathcal{P}_q$



- Attention :**
- 1) Ne jamais appliquer $\Delta U = W + Q$ à un écoulement !
 - 2) w est le travail « utile » échangé avec la machine et non pas un travail de forces pressantes : $w \equiv w' / w \neq w_{fdp}$

Expression de ΔU et ΔH selon la nature du SYSTEME et de sa modélisation :

(valable \forall transformation, sauf avis contraire)

• Cas d'un corps pur monophasé quelconque :

$$\Delta U = \int_{\text{état i}}^{\text{état f}} dU = \int_{\text{état i}}^{\text{état f}} \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}}_{\substack{\text{Déf } C_V \\ = ?}} dT + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{= ?} dV$$

= 0 pour un gaz parfait (GP)
 sans intérêt pour une phase condensée incompressible et indilatable (PCII) car $V = C^{te}$ i.e. « $dV = 0$ »

$$\Delta H = \int_{\text{état i}}^{\text{état f}} dH = \int_{\text{état i}}^{\text{état f}} \underbrace{\frac{\partial H}{\partial T}}_{\substack{\text{Déf } C_P \\ = ?}} dT + \underbrace{\frac{\partial H}{\partial P}}_{\substack{\text{Déf } \gamma \cdot C_V \\ = ?}} dP$$

= 0 pour un GP
 = V pour une PCII

• Cas d'un GP :

$$\left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{n,T} = 0 ; \frac{\partial H}{\partial P} \Big|_{n,T} = 0 \right\} \quad \& \quad PV = nRT \quad \rightarrow \quad \boxed{C_p - C_v = nR}$$

Relation de Mayer

$$dU = C_v dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT = \frac{d(PV)}{\gamma - 1} \rightarrow \Delta U = C_v \Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1}$$

$$dH = C_p dT = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} dT = \gamma \frac{d(PV)}{\gamma - 1} \rightarrow \Delta H = C_p \Delta T = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \Delta T = \gamma \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1}$$

• Cas d'une PCII :

$$"V = C^{te}" \rightarrow \frac{\partial H}{\partial P} \Big|_{n,T} = V \quad \& \quad \boxed{C_p = C_v \equiv C}$$

$$dU = C dT \rightarrow \Delta U = C \Delta T$$

$$dH = C dT + V dP \rightarrow \Delta H = C \Delta T + \underbrace{V \Delta P}_{\text{négligeable}} \approx C \Delta T$$

✓ Pompe : $\Delta e_p^{macro} > 0$ & $w > 0$

↪ Pour les parties actives autres que les pompes : $\Delta e_p^{macro} \approx 0$

✓ Compresseur : $w > 0$ & $q = 0$ si hypothèse adiabatique

✓ Turbine : $w < 0$ & $q = 0$ si hypothèse adiabatique

✓ Détendeur : $w = 0$ & $q = 0$ si hypothèse adiabatique

✓ Chambre de combustion : $w = 0$ & $q > 0$

✓ Echangeur : $w = 0$ & $q > 0$ ou $q < 0$

↪ évaporateur : $L \rightarrow G$ & $q > 0$; condenseur : $G \rightarrow L$ & $q < 0$

✓ Plusieurs parties actives et évolution cyclique : $\sum_i w_i + q_i = 0$

✓ Détente de Joule-Thomson / Joule-Kelvin : $w = q = \Delta e_c^{macro} = 0 \rightarrow \Delta h = 0$

Attention : " $\Delta h = q$ " peut correspondre à une tranfo monobare en vase clos ou à l'écoulement à travers un échangeur en négligeant e_c et e_p !

Expression du TRAVAIL DES FORCES PRESSANTES :

✓ Pour une portion de surface Σ délimitant le système, soumise à P_{ext} uniforme, et en mouvement : $\delta W_{fdp \text{ sur } \Sigma} = \pm P_{ext} \delta V_{\text{balayé par } \Sigma}$

✓ $\delta W_{fdp} = -P_{ext} dV$ si/si Σ est la seule zone en mouvement !

↪ Contre exemple : « $\delta W_{fdp} = P_1 \delta V_1 - P_2 \delta V_2$ » pour un écoulement

✓ Si, de plus, la tranfo est mécaniquement réversible : $\delta W_{fdp} = -PdV$

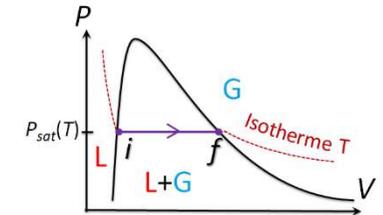
• Cas d'un système diphasé Liquide (L) – Gaz (G) :

✓ Cas d'une évolution monotherme et monobare à T et $P_{sat}(T)$:

$$\Delta H = \Delta n_{gaz} \times L_v(T)$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P_{sat}(T) \Delta V$$

$$\rightarrow \Delta U \approx \Delta n_{gaz} \times (L_v(T) - RT)$$



✓ Cas d'une évolution quelconque :

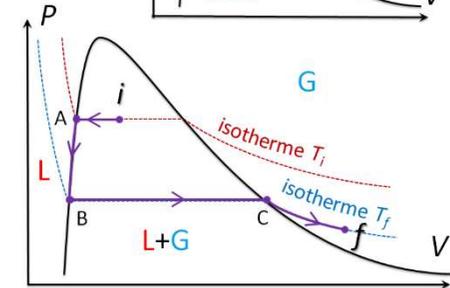
On décompose l'évolution ($i \rightarrow f$) en plusieurs étapes, choisies parmi :

* Des vaporisations ou liquéfactions monothermes et monobares, totales ou partielles ($i \rightarrow A$; $B \rightarrow C$)

* Des changements de température à l'état de liquide saturant ($A \rightarrow B$), traité comme une PCII

* Des isothermes à l'état gazeux (GP) ou liquide (PCII) ($C \rightarrow f$)

H est une fonction d'état donc : $\Delta H_{i \rightarrow f} = \sum_k \Delta H_{\text{étape } k}$; idem pour U



• Cas où un diagramme thermodynamique est fourni :

Le GP et la PCII sont respectivement les modèles par défaut pour les gaz et les phases condensées. Toutefois, si un **diagramme thermodynamique** est fourni, ($\ln P, h$) par exemple, ΔU et ΔH se calculent directement par **lecture graphique**, sans effectuer **aucune hypothèse simplificatrice** sur le système (pas de GP ou de PCII, c'est l'intérêt du diagramme thermodynamique !)

Liste des cas particuliers récurrents, en vase clos avec $W' = 0$

✓ Tranfo adiabatique (réversible ou non) :

$$\Delta U = W_{fdp}$$

↪ donne l'état final si W_{fdp} est calculable ($Q = 0 \not\approx \Delta T = 0$)

↳ Tranfo adiabatique mécaniquement réversible d'un GP :

$$dU = \delta W_{fdp} = -PdV$$

↪ redonne les lois de Laplace (Attention : démo générale par le 2nd Principe !)

✓ Tranfo isochore d'un corps pur monophasé :

$$\Delta U = \tau_v \Delta T = Q$$

↪ donne l'état final si Q est connu / donne Q si l'état final est connu

✓ Tranfo monobare ou isobare d'un corps pur monophasé :

$$\Delta H = \tau_p \Delta T = Q$$

✓ Vaporisation monotherme monobare :

$$\Delta H = \Delta n_{gaz} L_v(T) = Q$$

↪ permet de calculer Q nécessaire à la vaporisation ($\Delta T = 0 \not\approx Q = 0$)

✓ Tranfo monotherme ou isotherme d'un GP ou d'une PCII :

$$\Delta U = 0 = W_{fdp} + Q \rightarrow Q = -W_{fdp} \quad \rightsquigarrow \text{donne } Q \text{ si } W_{fdp} \text{ est calculable } (\Delta T = 0 \not\approx Q = 0)$$

↳ Tranfo isotherme (donc nécessairement réversible) d'un GP :

$$Q = -W_{fdp} = \int_i^f PdV = \int_i^f nRT_0 (dV/V) = nRT_0 \ln(V_f/V_i)$$