

## Premier Principe

Pour un système thermodynamique au repos

Premier principe

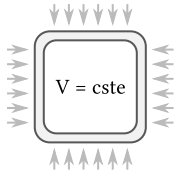
$$\Delta U = W + Q$$

Variation d'énergie interne du système

Travail reçu au cours de la transformation

$Q \rightarrow$  Système  $\leftarrow W$

Chaleur reçue au cours de la transformation

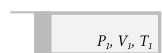


Pour une transformation isochore  $W = 0$

$$\Delta U = Q$$

L'énergie interne est la bonne fonction d'état pour les transformations isochores

Application : compression isotherme d'un gaz parfait



isotherme  
 $T_2 = T_1$

Travail reçu par le gaz :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Variation d'énergie interne :

$$\Delta U = 0$$

Car la température est constante, et pour un gaz parfait,  $U$  ne dépend que de  $T$

Premier principe :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \text{donc} \quad Q = -W$$

## Enthalpie

Définition

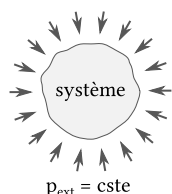
$$H = U + pV$$

Enthalpie (J)

Énergie interne

Pression

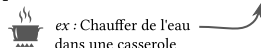
Volume



Pour une transformation monobare

$$\Delta H = Q$$

L'enthalpie est la bonne fonction d'état pour les transformations monobares



ex : Chauffer de l'eau dans une casserole

Enthalpie de changement d'état

Variation d'enthalpie lors d'un changement d'état à pression constante

$h_v$  : enthalpie massique de vaporisation ( $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$ )

$h_f$  : enthalpie massique de fusion ( $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$ )

$h_s$  : enthalpie massique de sublimation ( $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$ )



Application : calorimétrie

On mélange dans un calorimètre une masse  $m_l$  d'eau liquide à la température  $T_l$  à une masse  $m_g$  de glace à la température  $T_g$ . On suppose que toute la glace fond, déterminer la température finale du système.



$$\Delta H = Q = 0 = \underbrace{m_l c_l (T_f - T_l)}_{\text{refroidissement du liquide}} + \underbrace{m_g c_g (0 - T_g)}_{\text{chauffage de la glace}} + \underbrace{m_g h_f}_{\text{fusion de la glace}}$$

Finalement :

$$T_f = T_l + m_g \frac{c_g T_g - h_f}{m_l c_l}$$

## Second principe

Second principe

Il existe une fonction d'état extensive appelée *entropie*, notée  $S$  telle que lors d'une transformation :

$$\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$$

$$S_{\text{éch.}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

$$S_{\text{cr.}} \geq 0$$

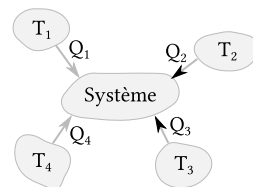
$$S_{\text{cr.}} = 0$$

Pour une transformation *réversible*

Une transformation physiquement possible dans les deux sens

Causes d'irréversibilité

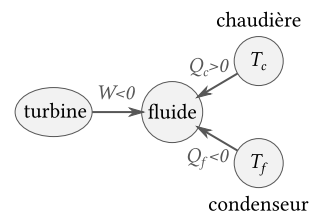
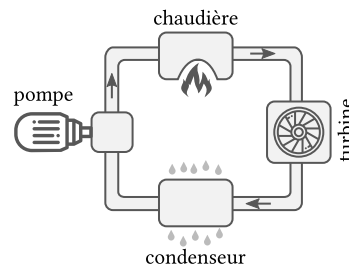
Frottements  
Différence de température  
Différence de pression



# Principes Thermodynamique

## Machines thermiques

Le moteur ditherme



Premier principe :  $\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$

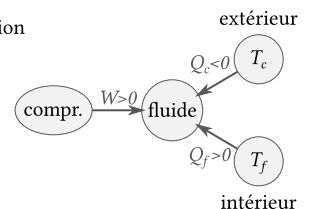
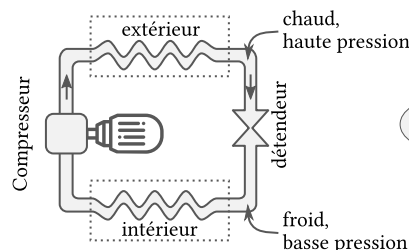
Second principe :  $\Delta S = S_{\text{éch.}} + S_{\text{cre.}} \geq \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$

Rendement du moteur :  $\eta = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$

Théorème de Carnot

égalité en cas de cycle réversible

Le réfrigérateur



Premier principe :  $\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$

Second principe :  $\Delta S = S_{\text{éch.}} + S_{\text{cre.}} \geq \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$

Efficacité du frigo :  $e = \frac{Q_f}{W} = -\frac{Q_f}{Q_f + Q_c} \leq \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1}$

égalité en cas de cycle réversible