Premier Principe

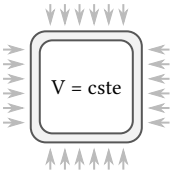
Pour un système thermodynamique au repos

Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

Q → Système ← W

Variation d'énergie interne du système — Travail *reçu* au cours de la transformation — Chaleur *reçue* au cours de la transformation

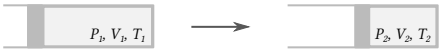


Pour une transformation *isochore* W = 0

$$\Delta U = Q$$

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 :

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

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 :

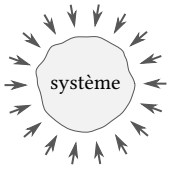
$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \text{donc} \quad Q = -W$$

Enthalpie

Définition

$$H = U + pV$$

Enthalpie (J) — Énergie interne — Pression — Volume



p_{ext} = cste

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 (J g^{-1})
h_f : enthalpie massique de fusion (J g^{-1})
h_s : enthalpie massique de sublimation (J 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.

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

adiabatique — à pression atmosphérique

Finalement :

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

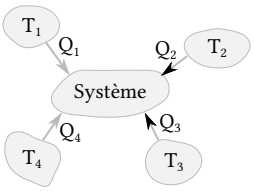
Second principe

Second principe

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

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

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



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

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

Pour une transformation *réversible*

Une transformation physiquement possible dans les deux sens

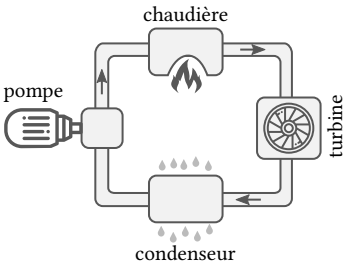
Causes d'irreversibilité

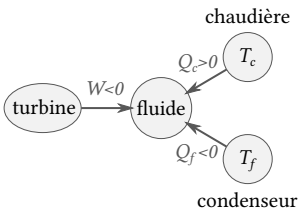
- Frottements
- Différence de température
- Différence de pression

Principes Thermodynamique

Machines thermiques

Le moteur ditherme





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

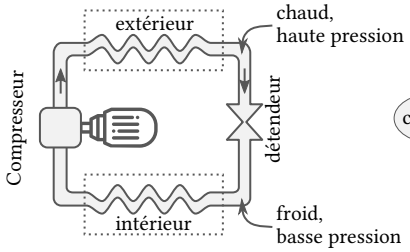
Second principe : $\Delta S = S_{\text{ech.}} + S_{\text{cre.}} \geqslant \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$

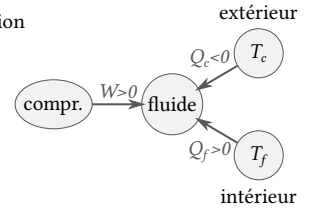
égalité en cas de cycle réversible

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

Théorème de Carnot

Le réfrigérateur





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

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

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

égalité en cas de cycle réversible