



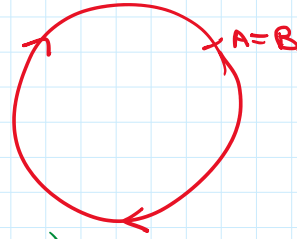
Enoncé du 1<sup>er</sup> principe :

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB}$$

1<sup>er</sup> cas : Transf. cyclique :

$$U_A = U_S \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow W_{AB} = -Q_{AB} \quad (\text{principe d'équivalence})$$



2<sup>ème</sup> cas usuel : pas d'échange de travail, ni de quantité de chaleur :

$$\Delta U_{AB} = 0 \Rightarrow U = \text{cte}$$

3<sup>ème</sup> cas Transf. rev. infinitésimale :

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \delta W + \delta Q \\ dU = (C_V dT + p dv) - p dv \end{array} \right. \quad \delta W = -p_{\text{ext}} \cdot dv$$

$$dU = C_V dT + (e - p) dv \quad *$$

$$U = U(T, v) :$$

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T dv \quad **$$

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v \quad e - p = \left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T$$

Pour un GP:  $e = p \Rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T = 0$

U : ne dépend du volume.

U : ne dépend que de la T<sup>°</sup> = 1<sup>er</sup> loi de Joule.

$$dU = C \cdot dT$$

d'U = cte :  $C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} dU = 1 \cdot C_V \cdot dT \\ dU = n \cdot C_V \cdot dT \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1 \text{ mol}) \\ (n \text{ mol}) \end{array}$

$$\frac{dU}{dT} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} dU = n \cdot C_v \cdot dT \\ dU = m \cdot C_{v,m} \cdot dT \end{array} \right. \quad (n \text{ mol})$$

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T$$

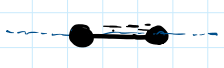
### Expression de U :

- : Gaz monoatomique.  $\left( n = 3 \right)$   $\left( \begin{array}{l} \text{3 Translations} \\ \text{Théorème d'équipartition d'énergie} \end{array} \right)$   

$$U = \frac{n_d}{2} k_B T$$
- $n_d$  : # de degré de liberté.



$$U = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow dU = \frac{3}{2} k_B dT =$$

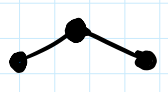


: Gaz diatomique rigide.  $\left( \begin{array}{l} \text{3 Translations} + \text{2 R} \end{array} \right)$   $U = \frac{5}{2} k_B T$   
 $n_d = 5$



: Gaz diatomique non rigide.  $\left( \begin{array}{l} \text{3 Translations} + \text{2 R} + \text{2 V} \end{array} \right)$   
 $n_d = 7$

$$U = \frac{7}{2} k_B T$$



: Gaz polyatomique rigide.  $\left( \begin{array}{l} \text{3 Translations} + \text{3 R} \end{array} \right)$   $n_d = 6$

$$\Delta U = \frac{n_d}{2} k_B \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

$$C_v = \frac{n_d}{2} R$$

### loi de Laplace : (adiabatique réversible).

1<sup>er</sup> principe:  $dU = \delta w + \delta q \rightarrow 0 = -p dv$  \*

$$n C_{v,m} dT = -p dv$$

$$U = \frac{n R T}{\gamma}$$

$$\ln(u) = \ln(nR) + \ln(T) - \ln(P)$$

$$\frac{du}{u} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \quad **$$

$$n \cdot C_V dT = -p \cdot v \frac{dT}{T} + v dP$$

$$n C_V dT = -n R \frac{dT}{T} + n R \frac{dP}{P}$$

$$n C_V \frac{dT}{T} = -n R \frac{dT}{T} + n R \frac{dP}{P}$$

relation de Mayer :  $C_{P,m} - C_{V,m} = R \Rightarrow C_{P,m} = R + C_{V,m}$

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} \quad \gamma - 1 = \frac{R}{C_V}$$

$$C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dT}{T} + R \frac{dP}{P}$$

$$\frac{dT}{T} (C_V + R) - R \frac{dP}{P} = 0$$

$$C_P \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} = 0$$

$$\alpha \frac{dT}{T} - \frac{R}{C_V} \frac{dP}{P} = 0$$

$$\alpha \frac{dT}{T} - (\alpha - 1) \frac{dP}{P} = 0$$

$$\alpha \ln T + (1 - \alpha) \ln P = \text{cte.}$$

$$\ln T^\alpha + \ln P^{1-\alpha} = C$$

$$\ln \left( T^\alpha \cdot P^{1-\alpha} \right) = C$$

$$T^\alpha \cdot P^{1-\alpha} = \text{cte.}$$

$$T \cdot P^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} = \text{cte.}$$

$$P \cdot V^\alpha = \text{cte.}$$

$$T \cdot u^{\alpha-1} = \text{cte.}$$

## Entalpie H :

on définit l'Entalpie  $H = U + P \cdot V$  \*

$$dH = \underline{dU} + p dV + v \cdot dp.$$

$$dH = \cancel{-p dV} + \delta Q + \cancel{p dV} + v \cdot dp$$

$$dH = \delta Q + v \cdot dp.$$

isobare  $p = \text{cte}$  :

$$dH = \delta Q = c_p dT$$

à  $p = \text{cte}$  on mesure la quantité de chaleur par l'enthalpie.

ème loi de Joule :  $H = H(T)$  (G.P.)

$$H = U + PV$$

$$H = \underline{U(T)} + \underline{nKT}$$

$$H = H(T)$$

en principe :

(1 mol)

$$dU = -p dV + \delta Q.$$

$$dH = d(U + pV) = dU + p dV + v dp$$

$$dH = \delta Q + v dp.$$

$$= c_p dT + h dp + v dp$$

$$dH = c_p dT + (h + v) dp. \quad * \quad (1 \text{ mol})$$

d'autre part :  $H = H(T, p)$  :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \cdot dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T \cdot dp \quad * \quad *$$

$$c_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

$$h + v = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T.$$

G.P. :

$$h = -v :$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T = 0$$

G.P.:  $h = -v: \quad \left. \frac{dH}{dP} \right|_T = v$

si  $p = \text{cte}$ :

$C_p = \frac{dH}{dT} \Rightarrow dH = n C_p \cdot dT$  (2<sup>me</sup> loi de Joule)

$H = U + pV$

$pV = n \cdot RT$

$dH = dU + nR dT$

$dH = n C_v dT + nR dT$

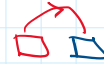
~~$n C_p dT = n C_v dT + nR dT$~~

$C_p = C_v + R$

$C_p - C_v = R$

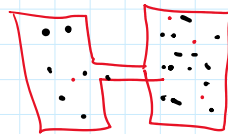
$C_p - C_v = R$

2<sup>me</sup> principe: Entropie



pourquoi ?

- \* Transf. Thermique d'un corps chaud vers le corps froid ?!
- \* Transf. de particule d'une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration.
- \* réaction chimique.



Réponse: Entropie: ( $T_{\text{emps}}$ )

- physique statistique
- informatique.

mesure de l'ordre.

$\Delta S = S_e^t + S_c^t \leftarrow$

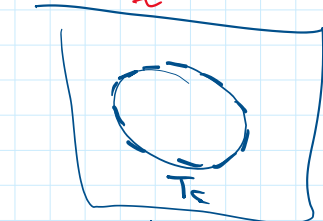
$$\Delta S = \underbrace{S^t}_e + S^c \leftarrow \begin{array}{l} \text{entropie d'échange } (\delta\varphi) \\ \text{entropie crée (irréversibilité)} \end{array}$$

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

Remq: un système fermé (à l'évolution) vérifie tjr:  $S_c \geq 0$

$$\Delta S \begin{array}{l} \text{irr} \\ \geq \\ \text{revers} \end{array} S_c$$

$$\Delta S \geq \int_{\pm}^F \frac{\delta\varphi}{T}$$



$T_e$ :  $T^\circ$  à la frontière entre le système et l'NE.

Comment calculer la variation d'entropie?!

\* à l'aide de l'identité thermodynamique:

$$dU = -pdV + T \cdot dS$$

$$\delta\varphi = T \cdot dS$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} \cdot da.$$

$$dH = Vdp + T \cdot dS$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp.$$

\* à l'aide du Bilan entropique:

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

$$\delta S_e = \frac{\delta\varphi}{T} \quad \text{et} \quad \delta S_c \geq 0$$

Evolution réversible:

$$\delta S_c = 0; \quad dS = \delta S_e = \frac{\delta\varphi_{\text{rev}}}{T} \rightarrow \delta\varphi = T \cdot dS$$

Evo. irréversible:

$$\delta S_c > 0, \quad \delta S_e = \frac{\delta\varphi_{\text{irrev}}}{T}$$

on suppose un chemin fictif qui est réversible  $\underline{\Delta S} \rightarrow$

3<sup>ème</sup> principe :

$\Delta S = 0$  , l'entropie de tout corps homogène est  
finie