RESUME

THERMODYNAMIQUE I: premier principe

ENERGIE TOTALE D'UN SYSTÈME

L'énergie totale d'un système est donnée par : $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{pext} + \mathbf{E}_{c} + \mathbf{U}$ où U est l'énergie interne. U constitue la réserve d'énergie due aux particules du système.

PREMIER PRINCIPE

Lorsqu'un système est dans un état d'équilibre interne, son énergie interne U est entièrement déterminée par la connaissance de son état macroscopique défini par **des paramètres d'état** tels que p, V, T, etc...On dit que U est une **fonction d'état car** U est une fonction des paramètres d'état.

Lorsqu'un <u>système fermé</u> échange de l'énergie avec le milieu extérieur, la variation de l'énergie totale du système vérifie: $\Delta E = W + Q$ avec W travail <u>reçu</u> des forces extérieures et Q le transfert thermique <u>reçu</u> à travers la surface - frontière délimitant le système.

Rem notation : $\Delta f = f_{final} - f_{initial}$ pour une fonction quelconque

TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION (délicat !!!!)

- 1- Dans le cas général, calculer le travail des forces de pression extérieures comme en mécanique : $\delta W = F_{ext}$ dl. Mais Fext est une action difficile à décrire.
- 2- Si une pression extérieure uniforme p_{ext} s'exerce sur la frontière du gaz : $\delta W = -p_{ext} dV$ 3- Lors d'une transformation élémentaire quasistatique (le « système fluide » reste dans un état proche d'un état d'équilibre thermodynamique interne), le travail élémentaire reçu s'exprime : $\delta W = -p dV$, où p représente la pression du gaz, dV sa variation de volume. Ce dernier cas est le plus simple.

CONSEQUENCES IMPORTANTES

- 1- Un système isolé n'échange ni matière ni énergie donc E = cste pour un système isolé.
- 2- Pour un système macroscopiquement au repos (Ec = 0) et tel que son énergie potentielle E_{pext} soit négligeable ou constante, le bilan d'énergie, donné dans le premier principe se réduit à : $\Delta \mathbf{U} = \mathbf{Q} + \mathbf{W}$.
- 3- Pour une transformation infinitésimale (entre <u>deux états d'équilibre</u> infiniment voisins) : $\underline{dU = \delta W + \delta Q}$ où d désigne une <u>variation</u> (petite) et δ un petit <u>échange</u> (reçue algébriquement).

Rem notation : δ G, pour la grandeur G, est <u>une petite quantité échangée</u>. Ce n'est pas, en général, la variation <u>d'une grandeur contenue</u> dans le système qui serait dG.

FONCTION ENTHALPIE C'est une fonction d'état définie par H = U + PV

- L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température: dU = nCv(T) dT et dH = nCp(T)dT n quantité de matière (mol)
- Relation de Mayer Cp Cv = R (capacités thermiques molaires)
 Si le gaz est monoatomique : Cv = 3/2 R

PHASES CONDENSEES (LIQUIDE OU SOLIDE)) incompressibles et indilatables Elles vérifient : d U = dH = C(T) d T