

**1- Enoncé du 1ere principe :**

La variation d'énergie interne du système fermé entre les deux états d'équilibres notés (1) et (2) est égale à la somme algébrique des quantités d'énergie mécanique **W (travaux des forces extérieures appliquées au système)**, et thermique **Q (quantité de chaleur)** échangée avec le milieu extérieur,

$$\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1 = Q_{1-2} + W_{1-2}$$

$\Delta U_{1-2} > 0$  : le système reçoit de l'énergie

$\Delta U_{1-2} < 0$  : le système cède de l'énergie

- **Energie interne d'un système isolé :**

Un système est isolé  $\Rightarrow$  pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieur

$$W = 0 \text{ et } Q = 0 \dots\dots \Rightarrow \dots\dots \Delta U_{isolé} = 0 \text{ Joul}$$

- **Energie interne d'une transformation cyclique**

Le cas d'un cycle, état initial=état final  $\Rightarrow U_{initial} = U_{final}$

$$\Delta U_{cycl} = U_{final} - U_{initial} = 0$$

$$\Delta U_{cycl} = W_{cycl} + Q_{cycl} = 0 \text{ Joul}$$

$$\Rightarrow \quad ] \quad W_{cycl} = - Q_{cycl}$$

**2- Application du 1<sup>ère</sup> principe aux réactions chimiques :**

**2-1- Réaction à volume constant :**

Selon le premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2}$$

$$V = const \Rightarrow dV = 0, W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = 0 \text{ Joul}$$

$$Q_{1-2} = Q_V \Rightarrow \text{chaleur à volume constant}$$

$$\Delta U_{1-2} = Q_V$$

$Q_V < 0 \Rightarrow$  Réaction exothermique (le système cède de la chaleur)

$Q_V > 0 \Rightarrow$  réaction endothermique (le système reçoit de la chaleur)

$Q_V = 0 \Rightarrow$  réaction athermique (pas d'échange de chaleur)

### 2-2- Réaction à pression constante :

$$P = \text{cont} \Rightarrow W_{1-2} = -P(V_2 - V_1)$$

$$Q_{1-2} = Q_p$$

Selon le 1<sup>ère</sup> principe de la thermodynamique

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} + Q_p$$

$$U_2 - U_1 = -P(V_2 - V_1) + Q_p$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p$$

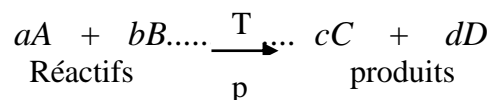
Dans le cas où  $Q_p$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final  $\Rightarrow Q_p$  est égale à la variation d'une fonction d'état  $H = U + PV$  appelée **Enthalpie (H)**

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H_{1-2}$$

$$\Delta H_{1-2} = Q_p = \Delta U_{1-2} + P\Delta V$$

### 2-3- Relation entre $Q_V$ et $Q_P$ ( $\Delta U$ et $\Delta H$ )

Soit la réaction chimique entre gaz parfaits :



a, b, c, d sont les coefficients stœchiométriques (le nombre de moles)

A, B, C, D sont les constituants gazeux

$$\Delta H_{1-2} = Q_p \quad \text{et} \quad \Delta U_{1-2} = Q_V$$

$$\Delta H_{1-2} = \Delta U_{1-2} + P\Delta V \quad (P\Delta V = P(V_2 - V_1))$$

$$Q_p = Q_V + P\Delta V$$

Une réaction chimique se fait P = constant et à une température T = constante donc

$$P\Delta V = \Delta(PV)$$

Puisque on est avec les gaz parfaits

$$PV = nRT \Rightarrow \Delta(PV) = \Delta(nRT)$$

$$Q_p = Q_V + \Delta(PV)$$

$$Q_p = Q_V + \Delta(nRT)$$

$$Q_p = Q_V + RT\Delta n$$

$$\Delta n = \sum_{i=1} n_i(\text{produits})g - \sum_{j=1} n_j(\text{reactifs})g$$

$$Q_V = Q_p - RT\Delta n$$

### 3- Application du 1<sup>ère</sup> principe aux transformations des gaz parfaits :

#### 3-1- Transformation isochore réversible

La loi des gaz parfait à  $V = \text{const}$  ( P et T sont des variables d'état)

$$\frac{P}{T} = \text{const} \Leftrightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$dV = 0 \Rightarrow W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = 0 \text{ Joul}$$

$$W_{1-2} = 0 \text{ Joul}$$

Selon le 1<sup>ère</sup> principe de la thermodynamique:

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2} \text{ avec } W_{1-2} = 0 \text{ et } Q_{1-2} = Q_V$$

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} = Q_V = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{1-2} = nC_p(T_2 - T_1) = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{1-2} = \gamma n C_v (T_2 - T_1) \text{ avec } C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\Delta H_{1-2} = \gamma \Delta U_{1-2}$$

### 3-2- Transformation isobare réversible

La loi des gaz parfait à  $P = \text{const}$  (V et T sont des variables d'état)

$$\frac{V}{T} = \text{const} \Leftrightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$dP = 0 \Rightarrow W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV, \text{ réversible} \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{G,P} = P_1 = P_2 = P = \text{const}$$

$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$W_{1-2} = -P_2(V_2 - V_1) = -P_1(V_2 - V_1)$$

$$Q_{1-2} = Q_p = nC_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{1-2} = nC_p(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U_{1-2}$$

### 3-3- Transformation isotherme réversible :

La loi des gaz parfait à  $T = \text{const}$  (V et P sont des variables d'état)

$$PV = \text{const} \Leftrightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$dT = 0 \Rightarrow W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV, \text{ réversible} \Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{G,P} = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{1-2} = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \text{ avec } T = T_1 = T_2$$

$$W_{1-2} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_{1-2} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta U_{1-2} = nC_V (T_2 - T_1) \text{ avec } T_2 = T_1 = T = \text{const}$$

$$\Delta U_{1-2} = 0 \text{ Joul}$$

Selon le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2} = nC_V (T_2 - T_1) = 0 \text{ Joul}$$

$$\Rightarrow Q_{1-2} = -W_{1-2} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta H_{1-2} = nC_P (T_2 - T_1) \text{ avec } T_2 = T_1 = T = \text{const}$$

$$\Delta H_{1-2} = 0 \text{ Joul}$$

### 3-4- transformation adiabatique réversible :

$$\text{Adiabatique} \Rightarrow Q_{1-2} = 0 \text{ Joul}$$

Selon le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2} \text{ avec } Q_{1-2} = 0 \text{ Joul}$$

$$Q_{1-2} = 0 \text{ Joul}$$

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} = n c_v (T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{1-2} = W_{1-2} = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$\Delta H_{1-2} = nC_P (T_2 - T_1) = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{1-2} = \gamma \Delta U_{1-2}$$