

Chimie 02. THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE CHIMIQUE

CHAPITRE 2. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. ENERGIE INTERNE D'UN SYSTEME

L'énergie totale d'un système E_{totale} est égale à la somme de trois termes :

$$E_{\text{totale}} = E_C + E_P + U.$$

- E_C : énergie cinétique associée au mouvement de son centre de gravité ;
- E_P : énergie potentielle associée à sa position dans le champ de force dans lequel il se trouve.
- U : énergie interne liée à l'état du système. C'est l'énergie que possède le système du fait de sa masse, sa température, sa composition chimique, des interactions entre différents constituants, des liaisons chimiques entre les atomes, les molécules, ou ions qui le constituent,..... Autrement dit, c'est l'énergie stockée dans la matière. Cette énergie est désignée par une fonction d'état U . On s'intéresse non pas à la fonction U mais à sa variation ΔU lors d'une transformation thermodynamique.

En thermodynamique, on s'arrange pour que les systèmes étudiés soient immobiles ($E_C=0$) et que la variation de l'énergie potentielle soit nulle lors de la transformation ($\Delta p=0$).

Ainsi, la variation d'énergie du système physico-chimique se réduit à la variation de son énergie interne : $\Delta E_{\text{totale}} = \Delta U$. Les variations d'énergie interne peuvent se manifester sous diverses formes au cours des transformations : calorifique, mécanique, électrique, chimique, ...etc.

Remarque : Ce qui nous intéresse, ce n'est pas la valeur absolue de U , mais sa variation ΔU .

2. ENONCE DU PREMIER PRINCIPE

« La variation de l'énergie interne d'un système fermé lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail et de la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur ».

Il existe une fonction appelée Energie interne U . cette fonction est une fonction d'état. La variation ΔU de cette fonction pour passer d'un état A à l'état B ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru (figure 1). Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie du système.

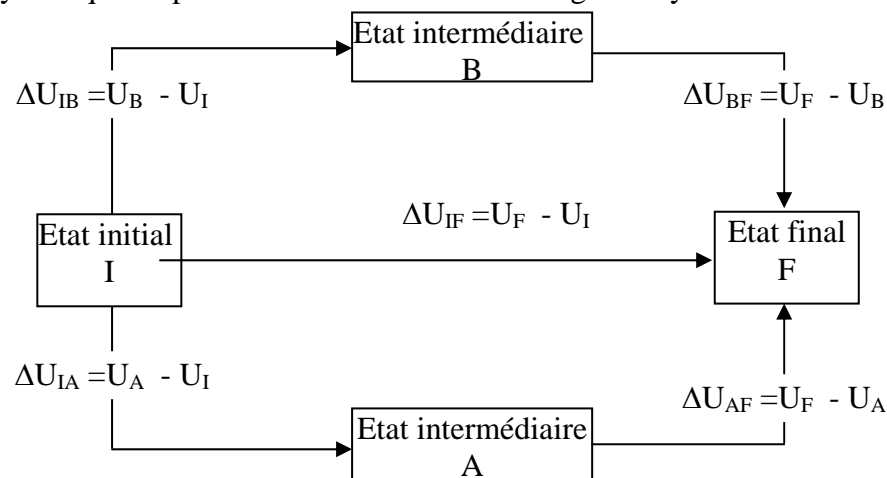


Figure 1. Chemin type parcouru lors d'une transformation.

$$\Delta U_{IF} = \Delta U_{IA} + \Delta U_{AF} = U_A - U_I + U_F - U_A = U_F - U_I \quad (1)$$

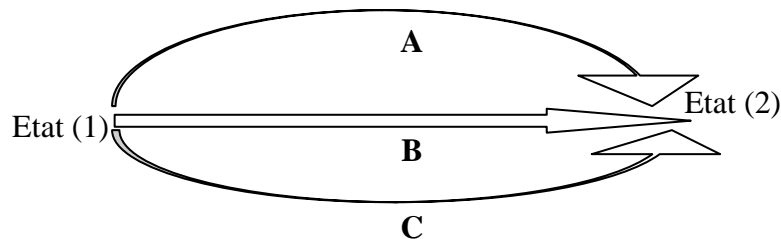
$$\Delta U_{IF} = \Delta U_{IB} + \Delta U_{BF} = U_B - U_I + U_F - U_B = U_F - U_I \quad (2). \quad (1) \text{ et } (2) \Rightarrow \Delta U_{IF} = \Delta U_{IB} + \Delta U_{BF} = \Delta U_{IA} + \Delta U_{AF}$$

2.1. Expression mathématique du 1^{ère} Principe

$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q \Rightarrow \text{Transformation } 1 \rightarrow 2$, U : est fonction d'état, alors que W et Q ne le sont pas en général. L'énoncé du premier principe, indique que la somme : [W(travail) + Q(chaleur)] ne dépend que des états initial et final.

W et Q sont des fonctions de passage (ou de transfert) entre les états 1 et 2. Soient : W_{12} et Q_{12} .

Le premier principe traduit une conservation d'énergie au cours d'une transformation. Ainsi, la somme (W+Q) est constante quelque soit la nature de la transformation :



On a : $W_A + Q_A = W_B + Q_B = W_C + Q_C = Cte = U_2 - U_1 = \Delta U$

Convention du signe : si $\Delta U > 0$: le système reçoit de l'énergie, et si $\Delta U < 0$ le système cède de l'énergie. De même pour W et Q.

2.1.1. Expression différentielle du premier principe

Pour une transformation infinitésimale : $dU = \delta W + \delta Q$; dU est une différentielle totale exacte alors que δW et δQ ne le sont pas en général (on utilise alors δ au lieu de d).

Cas particuliers :

- **Système isolé** : le système n'échange pas de travail et chaleur avec le milieu extérieur d'où : $Q=0$ et $W=0$, en conséquence $\Delta U=Q+W=0$. l'énergie interne d'un système isolé est constante (principe de conservation) et W et Q sont deux grandeurs de même nature en d'autre terme elle ont la même unité ; le joule ou la calorie.
- **Transformation cyclique** : le système subit une série de transformations qui le ramène à son état initial : $U_2 = U_1$ donc $\Delta U = U_1 - U_1 = 0 \Rightarrow \Delta U = W + Q = 0$ et $W = -Q \rightarrow$ principe de l'équivalence

3. APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE AUX REACTIONS CHIMIQUES

3.1. Réaction à volume constant

Une réaction a lieu à volume constant si :

- Elle est réalisée dans une enceinte fermée (réacteur clos) ;
- Le volume des produits, est le même que celui des réactifs (réactions entre solide et/ou liquide).

D'après le premier principe : $dU = \delta W + \delta Q$; δW : représente l'expression différentielle de tous les travaux élémentaires : $\delta W = \delta W_{m\acute{e}canique} + \delta W_{\acute{e}lectrique} + \delta W_{chimique} \dots \dots \dots etc$

Si le travail échangé par le système avec le milieu extérieur résulte uniquement des forces de pression (cas d'une transformation thermomécanique), alors : $\delta W = -P_{ext}dV$; P_{ext} : pression externe .

Si de plus la transformation est réversible, on a à tout moment : $P_{ext} = P_{int} = P$ (P_{int} : pression intérieure c-à-d celle du gaz), ainsi $\delta W = -PdV$

Dans **le cas d'une transformation isochore (dV=0)** : $\delta W = -PdV = 0$ et $dU = \delta Q$

Il en résulte que lors d'une transformation d'un état 1 à un état 2, la variation d'énergie interne du système : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q$; dans ce cas Q est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Convention de signe :

- $Q < 0$: réaction exothermique (le système dégage de la chaleur) ;
- $Q > 0$: réaction endothermique (le système absorbe de la chaleur) ;
- $Q = 0$: réaction athermique (pas d'absorption ou dégagement de chaleur).

Remarque : Dans ce cas, la chaleur échangée est une chaleur à volume constant (Q_v), égale à la variation de l'énergie interne du système : $\Delta U = Q_v$.

3.2. Réaction à pression constante « Enthalpie de réaction »

Une réaction a lieu à pression constante si elle est réalisée sous une pression extérieure constante (exemple : sous la pression atmosphérique à l'air libre). Dans ce cas, la chaleur échangée est une chaleur à pression constante Q_p .

Pour une transformation isobare, d'un état 1 à un état 2, le travail total :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1).$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = -P(V_2 - V_1) + Q_p, \quad \text{ou} \quad \text{bien :} \\ Q_p = \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \Rightarrow Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (1)$$

dans ce cas Q_p ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Q_p est égale à la somme d'une fonction d'état $H = U + PV$; **appelée Enthalpie soit** : (1) $\Rightarrow Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$; avec ΔH : enthalpie de réaction.

Convention du signe :

- $Q_p < 0$: réaction exothermique ;
- $Q_p > 0$: réaction endothermique ;
- $Q_p = 0$: réaction athermique.

3.3. Relation entre Q_v et Q_p

Considérons une réaction chimique entre gaz parfait, supposée totale, effectuée à la température T et symbolisée par : $(\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2) \text{ réactifs} \rightarrow (\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4) \text{ produits}$, Avec : $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$ sont les coefficients stoechiométrique, (A_1, A_2, A_3, A_4) les constituants gazeux.

Etat initial : ν_1 nombre de mole de A_1 **Etat final**: ν_3 nombre de mole de A_3
 ν_2 nombre de mole de A_2 ν_4 nombre de mole de A_4

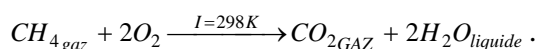
- Réaction à volume constant : $\Delta U = Q_v$.
- Réaction à pression constante : $\Delta U = -P\Delta V + Q_p$ ou bien (1) $\Rightarrow Q_p = \Delta H$

D'après la loi de Joule, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température et par conséquent : $Q_v = -P\Delta V + Q_p$, et pour un gaz parfait : $PV = nRT$ d'où :

$P\Delta V = RT\Delta n \Rightarrow Q_v = Q_p - RT\Delta n$, avec $\Delta n = \sum \nu_i \text{ produits} - \sum \nu_i \text{ réactifs}$, R : constante des gaz parfaits égale à $8.34 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1.987 \text{ Cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarque : Dans le cas où des constituants solides et liquides, interviennent dans la réaction : $\Delta n = \Delta \nu_{ga}$.

Exemple : La combustion du méthane dégage, à volume constant, 2000 KJ à 25°C. Déduire l'enthalpie de réaction. On a : $Q_p = \Delta H$, $Q_p = Q_v - RT\Delta n$ et



$Q_v = -2000 \text{ KJ}$, $\Delta n = 1 - 1 - 2 = -2 \Rightarrow Q_p = -2 \cdot 10^6 + 8.314 \cdot 298 \cdot 2 = -1995044,856 \text{ joule}$

Convention du signe :

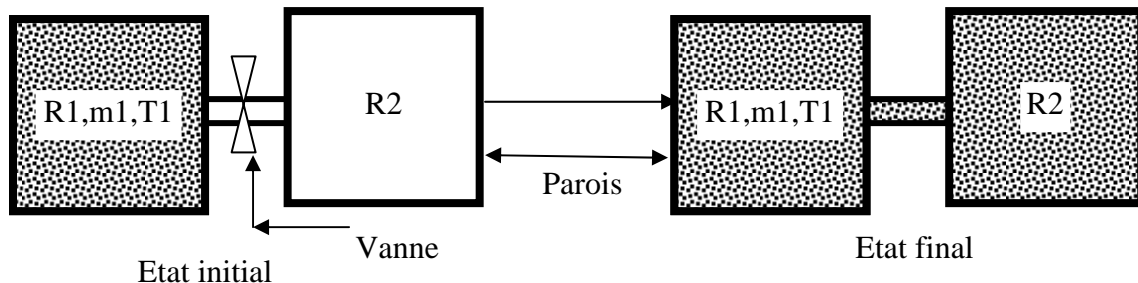
- Si la réaction produit de la chaleur, elle est exothermique : $Q_v < 0$ et $\Delta H < 0$
- Si la réaction absorbe de la chaleur, elle est endothermique: $Q_v > 0$ et $\Delta H > 0$

4. APPLICATION DU 1^{ère} PRINCIPE AUX GAZ PARFAITS

4.1. Loi de joule

4.1.1. Expérience de Joule

Soit deux réservoirs R1 et R2 reliés entre eux par un conduit muni d'une vanne. Dans l'état initial, la vanne est fermée, le réservoir R1 contient une masse m_1 de gaz à la température T_1 et le réservoir R2 est vide.



L'ensemble des parois est adiabatique. Appliquons le premier principe au système fermé $R1 \cup R2$ constitué du gaz contenu dans le réservoir.

En réalisant une détente d'un gaz dans le vide (le gaz se trouvant dans des conditions proches de celles d'un gaz parfait : faible pression), joule constate que :

- La vanne ne fournit pas de travail et le gaz ne développe aucun travail, donc ($W=0$) ;
- Parois adiabatiques ($Q=0$), il n'y a pas d'échange de chaleur (gaz) avec l'extérieur.

D'où : $\Delta U = U_f - U_i = W + Q = 0 \Rightarrow U_f = U_i \Rightarrow m_1 U_f = m_1 U_i$, D'où : $mc_v T_i + W_i = mc_v T_f + W_f \Rightarrow T_i = T_f$

- Joule constate que la température reste constante : d'où : $\Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{constante}$; or, la pression et le volume du gaz varient. Ceci le conduit à conclure que l'énergie interne du gaz supposé parfait ne dépend pas de la pression et du volume. Donc, **certainement elle ne dépend que de la température : $U=f(T)$ pour un gaz parfait.**

- **Energie interne**

$$U = Q + W \Rightarrow U = Q - PV \Rightarrow dU = dQ - PdV - VdP \quad \text{ET} \quad Q_{\text{totale}} = nc_v \Delta T + Q_L$$

$$\Rightarrow dU = C_v dT + L_v dV - p dV - VdP \Rightarrow dU = C_v dT + (L_v - p) dV \quad \text{avec} \quad L_v = p \quad dU = C_v dT = nc_v dT$$

- **Enthalpie**

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP = dQ + dW + PdV + VdP = C_p dT + L_p dP - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = C_p dT + (L_p + V) dP \quad \text{avec} \quad L_p = -V \quad \Rightarrow dH = C_p dT = nc_p dT$$

4.1.2. Application aux transformations de base

D'après la loi de Joule, pour le gaz parfait, $U=f(T)$, alors si $T = \text{constante} \Rightarrow U = \text{constante}$; d'où : $\Delta U = 0$. Premier principe: $W + Q = \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$.

4.1.2.1. Transformation isochore

Pour une transformation isochore : $\delta W = 0$, d'où : $dU = \delta Q_v$, Q_v : chaleur à volume constant. Or on a : $\delta Q_v = nc_v dT$, c_v : chaleur molaire du gaz.

$$\Rightarrow dU = nc_v dT, \quad \text{d'où} : \Delta U = nc_v \Delta T = nc_v (T_2 - T_1)$$

Puisque ΔU ne dépend pas de la nature de la transformation, l'expression précédente ($\Delta U = nc_v (T_2 - T_1)$) est alors valable pour tout type de transformation de gaz parfait.

4.1.2.2. Transformation isobare

Dans ce cas : $P = \text{constante} \Rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$, d'où $\Delta U = -P(V_2 - V_1) + Q_p$

$\Rightarrow Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \Rightarrow Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$; on constate que Q_p s'écrit comme une différence d'une fonction d'état ($U + PV$). Cette fonction est appelée Enthalpie notée H .

D'où : $dH = \delta Q_p$ or $Q_p = nc_p dT \Rightarrow dH = nc_p dT \Rightarrow \Delta H = nc_p(T_2 - T_1)$. De la même manière que ΔU , la variation d'enthalpie ne dépend pas de la nature de la transformation. On la calculera toujours par l'expérience : $\Delta H = nc_p(T_2 - T_1)$.

- **Relation de MAYER**

On a : $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$ et $PV = nRT \Rightarrow dH = dU + nRdT$

D'où : $nc_p dT = nc_v dT + nRdT$, (c_v et c_p : chaleur molaire) $\Rightarrow cp - cv = R$, si c_v et c_p sont des chaleurs massiques : $cp - cv = r$.

On définit le rapport : $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, appelé coefficient de **Desormes**.

Remarque :

Considérons n moles (ou m grammes) d'un corps. Selon les unités de capacités thermiques, on peut définir :

- C_p : Capacité calorifique totale ($J.K^{-1}$) ;
- c_p : Capacité calorifique molaire ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;
- c'_p : Capacité calorifique massique ($J.g^{-1}.K^{-1}$) ;

Elles sont reliées par la relation suivante : $C_p = nc_p = mc'_p$, idem pour C_v .

4.1.2.3. Transformations isobare, isochore, isotherme et adiabatique

Représentation dans un diagramme de CLAPEYRON (P, V) et calcul de $W, Q, \Delta U$ et ΔH .

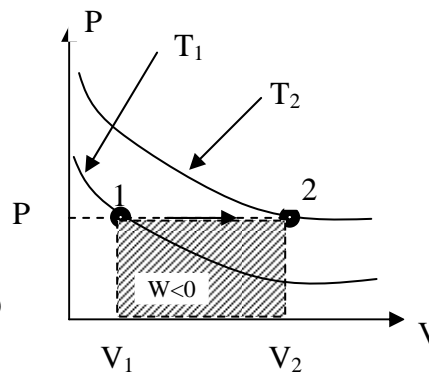
4.1.2.3.1. Transformations isobare

$dP=0, W_{12} = -PdV$

Diagramme de CLAYPERON :

Calcul :

Etat initial \rightarrow Etat final
 $(T_1, V_1, P_1) \rightarrow (T_2, V_2, P_2 = P_1 = P)$



- $\delta W = -PdV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = -P[V]_{V_1}^{V_2} = -P(V_2 - V_1)$

$W = P(V_1 - V_2)$

- $dU = nc_v dT \Rightarrow \Delta U = nc_v \int_{T_1}^{T_2} dT = nc_v [T]_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \Delta U = nc_v [T_2 - T_1]$

- $dH = nc_p dT \Rightarrow \Delta H = nc_p \int_{T_1}^{T_2} dT = nc_p [T]_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \Delta H = nc_p [T_2 - T_1]$

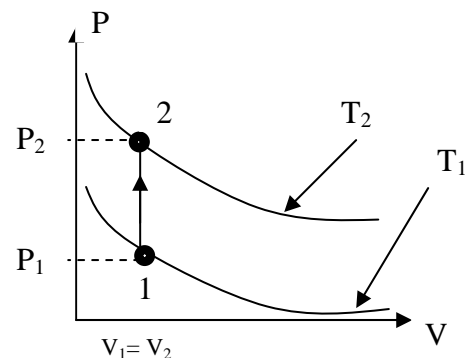
- $Q_p = nc_p [T_2 - T_1]$

4.1.2.3.2. Transformations isochore

$dv=0, W_{12}=0$

Diagramme de CLAYPERON :

Etat initial \rightarrow Etat final
 $(T_1, V_1, P_1) \rightarrow (T_2, V_2 = V_1, P_2)$



Calcul :

- $\Delta U = Q_{12} + W_{12}$

- $V_1 = V_2 = \text{constante} \Rightarrow dV = 0$; d'où : $W = 0$

- $\Rightarrow \Delta U = Q_{12} \dots (1)$

- $dU = nc_v dT \Rightarrow \Delta U = nc_v \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta U = nc_v [T_2 - T_1]$? avec $c_v \neq c_v(T)$

- $dH = nc_p dT \Rightarrow \Delta H = nc_p \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta H = nc_p [T_2 - T_1]$ Avec, $c_p \neq c_p(T)$
- (1)..... $\Rightarrow Q_V = \Delta U = nc_v [T_2 - T_1]$

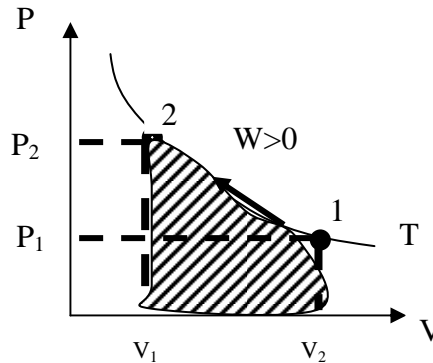
4.1.2.3.3. Transformations isotherme

$T = \text{constante} \Rightarrow dT = 0$

Diagramme de CLAYPERON :

Etat initial \rightarrow Etat final
 (T_1, V_1, P_1) $(T = T_2 = T_1, V_2, P_2)$

- Soit : $P = \frac{\text{Constante}}{V}$, Hyperbole



Calcul :

- $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{12} = -nRT [\text{Ln} V]_{V_1}^{V_2}$
 $\Rightarrow W_{12} = nRTLn \frac{V_1}{V_2}$ Où : $W_{12} = nRTLn \frac{P_2}{P_1}$
- $\Delta U = nc_v dT \Rightarrow \Delta U = 0$
 $dH = nc_p dT \Rightarrow \Delta H = 0$; loi de Joule.
- $\Delta U = Q_{12} + W_{12} = 0 \Rightarrow dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow nc_v dT = \delta Q - PdV = 0 \Rightarrow \int_T^T nc_v dT = Q_{12} - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = 0$
 $\Rightarrow Q_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$ d'où : $Q_{12} = nRTLn \frac{V_2}{V_1}$, Avec $Q_{12} = -W$

4.1.2.3.3. Compression adiabatique réversible

Etat initial \rightarrow Etat final
 (T_1, V_1, P_1) (T_2, V_2, P_2)

- La transformation adiabatique est caractérisé par : $\delta Q = 0$, il en résulte : $dU = \delta W$
 $\Rightarrow nc_v dT = -PdV \Leftrightarrow nc_v dT + PdV = 0$(1), On a aussi : $c_p - c_v = R$ et $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, on tire : $c_p = R + c_v$, et on remplace dans l'expression de gamma :
 $\gamma = \frac{R + c_v}{c_v} \Rightarrow \gamma = \frac{R}{c_v} + 1 \Rightarrow c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$(2)

Par suite (1) et (2) $\Rightarrow n \frac{R}{\gamma - 1} dT + PdV = 0$(3) et pour un gaz parfait : $PV = nRT$

d'où : $d(PV) = nRdT \Leftrightarrow PdV + VdP = nRdT$(4).

(3) et (4) $\Rightarrow \frac{1}{\gamma - 1} (PdV + VdP) + PdV = 0 \Rightarrow PdV + VdP + \gamma PdV - PdV = 0 \Rightarrow VdP + \gamma PdV = 0$

$\Leftrightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$ C'est la différentielle log arithmique de la relation : $PV^\gamma = \text{constante}$

➤ **Démonstration :**

- $\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} + \gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow [\text{Ln} P]_{P_1}^{P_2} = -\gamma [\text{Ln} V]_{V_1}^{V_2} \Leftrightarrow [\text{Ln} P_2 - \text{Ln} P_1] = \gamma [\text{Ln} V_1 - \text{Ln} V_2]$
 $\text{Ln} \frac{P_2}{P_1} = \gamma \text{Ln} \frac{V_1}{V_2} \Leftrightarrow \text{Ln} \frac{P_2}{P_1} = \text{Ln} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \Leftrightarrow P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = PV^\gamma = \text{Constante}$; Ou bien :
 $\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \text{Ln} P = -\gamma \text{Ln} V + \text{Cst} \Rightarrow \text{Ln} P + \text{Ln} V^\gamma = \text{Cst} \Rightarrow \text{Ln} (PV^\gamma) = \text{Cst} \Rightarrow PV^\gamma = \text{Cst}$

➤ **Autre point :**

- $dU = \delta Q + \delta W$, avec $\delta Q = 0 \Rightarrow dU = -PdV$

$$\Rightarrow C_v dT = -nRT \frac{dV}{V} \Leftrightarrow C_v \frac{dT}{T} = (C_v - C_p) \frac{dV}{V}; \quad \text{Avec : } R = c_p - c_v \text{ et } C_p = nc_p \text{ et } C_v = nc_v$$

$$\Rightarrow C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = (C_v - C_p) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right]^{C_v} = \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]^{C_v - C_p} \Rightarrow \left[\frac{T_2}{T_1} \right] = \left[\frac{V_2}{V_1} \right]^{1 - \frac{C_p}{C_v}} \Rightarrow \left[\frac{T_2}{T_1} \right] = \left[\frac{V_2}{V_1} \right]^{1-\gamma}$$

$$\Leftrightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1} = Cst$$

➤ **Nous avons aussi :**

- $\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{1}{\gamma} \frac{dP}{P}$ (1..), d'autre part : $dU = -PdV$ et $C_v dT = -nRT \frac{dV}{V}$ (2.)

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow C_v dT = nRT \frac{1}{\gamma} \frac{dP}{P} \Rightarrow C_v \frac{dT}{T} = \frac{C_p - C_v}{\gamma} \frac{dP}{P} \Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Leftrightarrow T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cst$$

➤ **Diagramme de CLAYPERON :**

Calcul :

- $\Delta U = Q_{12} + W_{12} \Rightarrow C_v \Delta T = 0 + W_{12}$, $Q_{12} = 0$
- $\Delta U = nc_v \Delta T = nc_v (T_2 - T_1)$
- $\Delta H = nc_p \Delta T = nc_p (T_2 - T_1)$

➤ **Travail d'une transformation adiabatique réversible**

1. A partir de l'expression du premier principe

Adiabatique : $Q = 0 \Rightarrow W = \Delta U = nc_v (T_2 - T_1)$ et d'autre part

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1} \Rightarrow W = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma - 1} (nRT_2 - nRT_1)$$

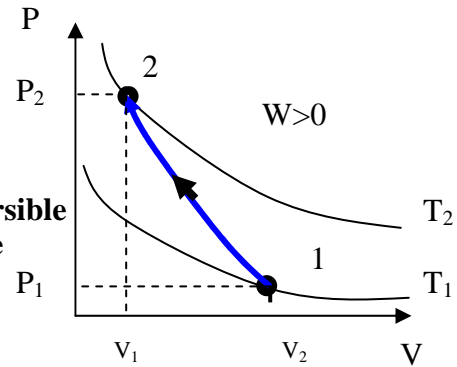
$$\Rightarrow W = \frac{1}{\gamma - 1} (nRT_2 - nRT_1) \text{ et } PV = nRT \Rightarrow W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

2. A partir de l'expression intégrale

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \text{ et } PV^\gamma = Cst = A \Rightarrow p = \frac{A}{V^\gamma} \Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{A}{V^\gamma} dV = -A \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = -A \left[\frac{1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$\Rightarrow W = -\frac{A}{1-\gamma} [V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}] = \frac{1}{1-\gamma} [AV_1^{1-\gamma} - AV_2^{1-\gamma}] = \frac{1}{1-\gamma} [P_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma} - P_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma}] \Rightarrow W = \frac{1}{1-\gamma} [P_1 V_1 - P_2 V_2]$$

$$\Rightarrow W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$



Remarques :

1. La variation de l'énergie interne et de l'enthalpie est nulle dans trois cas particulier : pour un système isolé ($W=0$ et $Q=0$), pour un cycle et pour une transformation isotherme.

2. la capacité calorifique à pression constante (c_p) et à volume constant (c_v) dépendent généralement de la température : $c_p=c_p(T)$ et $c_v=c_v(T)$, d'où les expressions de ΔU et ΔH pour un

gaz parfait : $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$ ET $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$

3. 1^{ère} principe : $dU = \delta Q + \delta W$, $\Delta U = W + Q$

4. $\delta W = -pdV$, $W = - \int_{V_1}^{V_2} pdV$ Réversible

5. Gaz Parfait : $U = f(T)$, $dU = nc_v dT$ et $dH = nc_p dT$