



**Etude ST SM USTHB**  
*stsm-usthb.blogspot.com*

**1<sup>ère</sup> année ST-SM « chimie thermodynamique » « USTHB »**  
**Les lois de la thermodynamique Premier et Deuxième principe**

**1- Cas TRANSFORMATIONS réversible :**

TRANSFOR- MATION	RELATION ENTRE LES GRANDEURS D'ETAT	TRAVAIL <i>w</i>	CHALEUR <i>Q</i>	VARIATION D'ENERGIE INTERNE $\Delta U$	VARIATION D'ENTHALPIE $\Delta H$	VARIATION D'ENTROPIE $\Delta S$
<b>ISOTHERME REVERSIBLE</b> $T = \text{Cste}$ $dT = 0$	$P V = \text{Cste}$ $P_i V_i = P_f V_f$ $\frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f}$	$W = -P V \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$ $W = -nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$ $W = -nRT \ln \left( \frac{P_i}{P_f} \right)$	$Q = -W$ $Q = P V \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$ $Q = nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$ $Q = nRT \ln \left( \frac{P_i}{P_f} \right)$	<b>0</b>	<b>0</b>	$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$ $\Delta S = nR \ln \left( \frac{P_i}{P_f} \right)$
<b>ISOBARE REVERSIBLE</b> $P = \text{Cste}$ $dP = 0$	$\frac{V}{T} = \text{Cste}$ $\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$	$W = -P(V_f - V_i)$ $W = -nR(T_f - T_i)$	$\delta Q = dH = nC_p dT$ $Q = nC_p(T_f - T_i)$	$dU = nC_v dT$ $\Delta U = nC_v(T_f - T_i)$	$dH = \delta Q = nC_p dT$ $\Delta H = nC_p(T_f - T_i)$	$\Delta S = nC_p \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$ $\Delta S = nC_p \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$
<b>ISOCHORE REVERSIBLE</b> $V = \text{Cste}$ $dV = 0$	$\frac{P}{T} = \text{Cste}$ $\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f}$	<b>0</b>	$\delta Q = dU$ $\delta Q = nC_v dT$ $Q = nC_v(T_f - T_i)$	$dU = \delta Q = nC_v dT$ $\Delta U = nC_v(T_f - T_i)$	$dH = nC_p dT$ $\Delta H = nC_p(T_f - T_i)$	$\Delta S = nC_v \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$ $\Delta S = nC_v \ln \left( \frac{P_i}{P_f} \right)$
<b>ADIABATIQUE REVERSIBLE</b> $Q = 0$ $\delta Q = 0$	$P V^\gamma = \text{Cste}$ $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$ $T V^{\gamma-1} = \text{Cste}$ $\frac{T}{P^{1-\gamma}} = \text{Cste}$	$W = \Delta U =$ $\frac{1}{\gamma-1} (P_f V_f - P_i V_i)$ $W = nC_v (T_f - T_i)$	<b>0</b>	$dU = nC_v dT$ $\Delta U = nC_v (T_f - T_i)$	$dH = nC_p dT$ $\Delta H = nC_p (T_f - T_i)$	<b>0</b>

*C<sub>p</sub> et C<sub>v</sub> sont considérées constantes*

HEBARCHA M.

**1-2) Les capacités calorifiques molaires C<sub>p</sub> C<sub>v</sub> : c<sub>p</sub>-c<sub>v</sub>=R**

- $\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_v \left( \frac{C_p}{C_v} - 1 \right) = nR$
- $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$  Et  $C_p = \frac{nR}{\gamma-1} + nR \Rightarrow C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$
- Pour  $n=1$  on aura :  $C_v = \frac{R}{\gamma-1}$  et  $C_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1}$

Si  $C_p$  et  $C_v$  sont les chaleurs massique d'un gaz alors la capacité calorifique de ce gaz de masse « m » seront :

$$C_p = mc_p \text{ et } C_v = mc_v$$

" $C_p$ " et " $C_v$ " en  $g^{-1}.J.K^{-1}$  ou  $J.K^{-1}$

K « kelvin » ; J « joule » ; g « gramme »

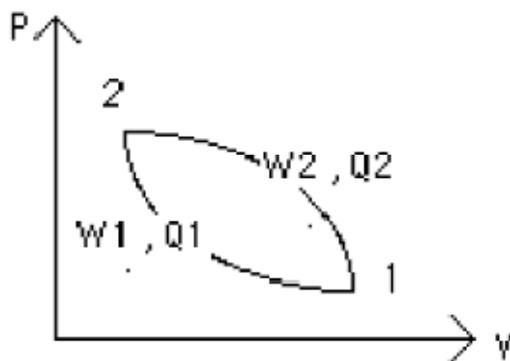
- Pour les gaz diatomiques :  $\gamma = 7/5 = 1,4$
- Pour les gaz monoatomiques :  $\gamma = 5/3 = 1,66$

a. Gaz monoatomique :  $c_v = \frac{3}{2}R$  (Ex : He, Ne, A, ...)

b. Gaz diatomique :  $c_v = \frac{5}{2}R$  (Ex : H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, ...)

c. Gaz polyatomique  $c_v (C_4H_{10}O) \cong 15.4R$

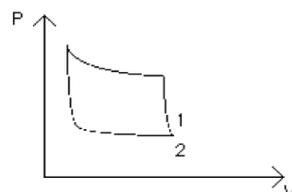
### 1-3) le cycle : Transformations ouvertes



$$\Delta U_{12} = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

- La variation d'énergie est indépendante du chemin suivi et ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

### Transformations fermées :



$$\Delta U = 0$$

$$W = -Q$$

$\Delta S = 0 \rightarrow$  transformation réversible

## 2) Cas TRANSFORMATIONS irréversibles :

Conséquences pour les 4 transformations de base :

- **Transformation isochore ( $W_{12} = 0$ ) :** alors  $\Delta U = Q_{12} + 0$  et  $\Delta U = m.C_V. \Delta T$   
 $\Rightarrow Q_{12} = m.C_V. \Delta T$

➤  $\Delta U = m.C_V. \Delta T$

➤  $Q_{12} = m.C_V. \Delta T$

➤  $W_{12} = 0$

- **Transformation isobare ( $W_{12} = -P.\Delta V$ ) :** On a alors  $\Delta U = Q_{12} + W_{12}$

$\Rightarrow m.C_V. \Delta T = m.C_P. \Delta T - P. \Delta V$

➤  $\Delta U = m.C_V. \Delta T$

➤  $Q_{12} = m.C_P. \Delta T$

➤  $W_{12} = -P. \Delta V$

**Transformation isotherme :** On a alors  $\Delta U = Q_{12} + W_{12}$  ou  $dU = dQ + dW$   $\Rightarrow$   
 $C_V.dT = dQ - P.dV$

$dT=0 \Rightarrow 0 = Q_{12} + W_{12} \Rightarrow Q_{12} = -W_{12}$

isotherme réversible  $\Rightarrow W_{12} = -nRT.\ln(V_2/V_1)$

➤  $\Delta U = 0$

➤  $Q_{12} = nRT.\ln(V_2/V_1)$

➤  $W_{12} = -nRT.\ln(V_2/V_1)$

- **Transformation adiabatique ( $Q_{12} = 0$ ) :**

$\Delta U = Q_{12} + W_{12} \Rightarrow mC_V. \Delta T = 0 + W_{12}$

➤  $\Delta U = m.C_V.DT$

➤  $Q_{12} = 0$

➤  $W_{12} = m.C_V. \Delta T$

- Comme  $C_V < C_P$  on en déduit qu'il faut moins d'énergie pour élever la température lors d'une transformation adiabatique que lors d'une transformation isobare (on s'en doutait puisque l'adiabatique n'évacue pas la chaleur à l'extérieur). Inversement on peut alors dire qu'à quantités d'énergie évacuée égales, l'expansion isobare abaisse moins la température du gaz que l'expansion adiabatique.

- D'autre part : pour **une transformation réversible** ( $P_{ext} = P_{gaz}$ )

- $dU = dQ + dW \Rightarrow C_V.dT = -P.dV \Rightarrow C_V.dT = -nR.T.(dV/V) \Rightarrow C_V.(dT/T) = (C_V - C_P).(dV/V) \Rightarrow C_V \ln(T_2/T_1) = (C_V - C_P) \ln(V_2/V_1) \Rightarrow \ln(T_2/T_1)C_V = \ln(V_2/V_1)(C_V - C_P) \Rightarrow T_2/T_1 = (V_2/V_1)^{1-\gamma} = (V_1/V_2)^{\gamma-1} \Rightarrow T_1.V_1^{\gamma-1} = T_2.V_2^{\gamma-1}$

➤

➤  **$T.V^{\gamma-1} = Cte$  Loi de Poisson ou de Laplace**

$$\triangleright T.P^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{Cte}$$

$$\triangleright P.V^\gamma = \text{Cte}$$

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = \frac{n \times r}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$\Delta S > 0 \rightarrow$  transformation irréversible

**bon courage :)**

Des cours des TD Des exercices Des sujets sur Des TP sur :

<http://stsm-usthb.blogspot.com/>