

«Chimie S2»

$\Delta U = W + Q$

↑
la variation de l'énergie interne

← chaleur
travail

- 1. Énoncé du 1^{er} principe:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\begin{cases} Q = n C \Delta T \\ W = - \int P_{\text{ext}} dV \end{cases}$$

-2- Les transformations thermoélastiques :

* $V = \text{const} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow w = 0$

$$\Delta U = Q_V = n C_V \Delta T \rightarrow \text{par tout}$$

* $P = \text{cte}$: $\Delta U = Q_p + W \dots \dots \textcircled{1}$

$$W = - \int P_{\text{ext}} dV$$

$$\omega = -P \int_i^f dV \Rightarrow \omega = -P[V]_i^f = -PV_f + PV_i \dots \textcircled{8}$$

$$\Delta U = U_f - U_i \dots (3)$$

$$\textcircled{3} = Q_p + \textcircled{2} \quad \dots \textcircled{4}$$

$$U_3 - U_1 = Q_p - PV_3 + PV_1$$

$$Q_p = U_f - U_i + PV_f - PV_i$$

$$Q_P = (U_8 + PV_8) - (U_1 + PV_1)$$

$$Q_P = H_f - H_i$$

$Q_p = \Delta H = n C_p \Delta T \rightarrow$ par tout

- 3 - Les Transformations "Réversibles"

* **isochore** : $V = \text{cst} \Rightarrow dV = 0$

$$* W = - \int P_{\text{ext}} dV$$

$$W = 0$$

$$* Q_V = n C_V \Delta T$$

$$* \Delta U = Q_V$$

$$\Delta U = n C_V \Delta T$$

$$* \Delta H = n C_P \Delta T$$

$$\begin{array}{l} \frac{P}{T} = \text{cst} \\ \frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \end{array}$$

* **isobare** : $P = \text{cste} \Rightarrow dP = 0$

$$* W = - \int P_{\text{ext}} dV$$

$$= - P_{\text{ext}} \int dV$$

$$= - P \Delta V$$

$$= - P (V_f - V_i)$$

$$W = - P V_f + P V_i$$

$$* Q_P = n C_P \Delta T$$

$$* \Delta H = n C_P \Delta T = Q_P$$

$$* \Delta U = n C_V \Delta T$$

$$\begin{array}{l} \frac{V}{T} = \text{cst} \\ \frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} \end{array}$$

* isotherme: $T = \text{cste} \Rightarrow dT = 0$

$$\bullet \Delta H = n C_p \Delta T$$

$$\Delta H = 0$$

$$\bullet \Delta U = n C_v \Delta T$$

$$\Delta U = 0$$

$$\bullet 0 = Q + W \Rightarrow Q = -W$$

$$\bullet W = - \int_i^f P dV$$

$$= - \int_i^f \frac{nRT}{V} dV$$

$$nRT = \text{cste}$$

$$= -nRT \int_i^f \frac{dV}{V}$$

$$W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -nRT \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

$$\bullet Q = -W$$

$$Q = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

$$PV = \text{cste}$$

$$P_i V_i = P_f V_f = PV \Rightarrow \frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f}$$

• adiabatique : $Q=0 \Rightarrow \delta Q=0$

• $w = \Delta U$

• $w = n c_v \Delta T$

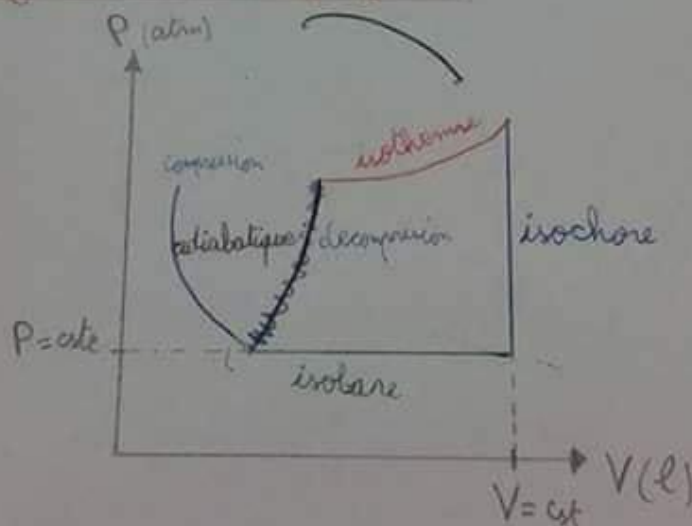
• $Q=0$

• $\Delta U = n c_v \Delta T$

• $\Delta H = n c_p \Delta T$

$$\left. \begin{array}{l} PV^\gamma = \text{cte} \\ P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \end{array} \right\} \Rightarrow \text{que dans le système réversible}$$

* Diagramme de Clapeyron



- 4- Les Transformations « Irreversible »

$$* P_{ext} = P_g = cste$$

كل التحويلات « Q , ΔU , ΔH »
تبقى على حالها إلا العمل « W »

$$* W = - \int P_{ext} dV$$

$$W = - P_g \Delta V$$

$$W = - P_g (V_f - V_i)$$

$$W = - P_g V_f + P_g V_i$$

- Relation entre C_p et C_v :

$$\{ C_p - C_v = R \dots \dots (1) \quad | \quad \text{dans (2)} :$$

$$\left\{ \frac{C_p}{C_v} = 8 \dots \dots (2) \quad | \quad \frac{R + C_v}{C_v} = 8 \right.$$

$$\text{de (1)} : \quad | \quad R + C_v = 8 C_v$$

$$C_p = R + C_v \quad | \quad 8 C_v - C_v = R$$

$$C_v (8 - 1) = R$$

$$C_v = \frac{R}{8 - 1}$$

II. Deuxième principe :

- 1 - Énoncé du 2^{ème} principe :

Un système isolé qui a subi une évolution ne peut jamais revenir à son état initial

* L'entropie

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

la variation
d'entropie

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

- 2 - Les transformations "Reversibles"

* isobare : $P = \text{cte} \Rightarrow dP = 0$

$$\bullet \delta Q_p = n C_p dT$$

$$\begin{aligned} \bullet \Delta S &= \int \frac{\delta Q_p}{T} \\ &= \int \frac{n C_p dT}{T} \\ &= n C_p \int \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

$$\Delta S = n C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

$$\Delta S = n C_p \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$R = \frac{8.314}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

* isochoric $V = \text{cte} \Rightarrow dV = 0$

$$\delta Q_v = n C_v dT$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{\delta Q_v}{T} \\ &= \int \frac{n C_v dT}{T} \end{aligned}$$

$$\Delta S = n C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

$$\Delta S = n C_v \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

* isothermes $T = \text{cte} \Rightarrow dT = 0$

$$\delta U = \delta Q + \delta W$$

$$dU = 0$$

$$\delta Q + \delta W = 0$$

$$\delta Q = -\delta W$$

$$\begin{aligned} \delta W &= -P dV \\ \delta Q &= P dV \end{aligned}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{P dV}{T}$$

$$\delta Q = -\delta W = \frac{nRT}{V} dV$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{\delta Q}{T} \\ &= \int \frac{nRT}{TV} dV \\ &= nR \int \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

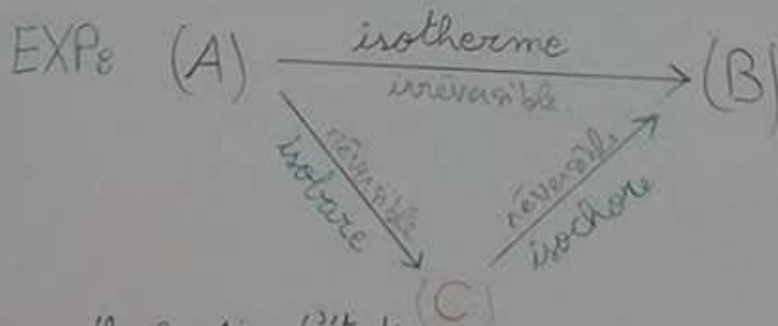
* adiabatique : $Q = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = 0$$

- 3 - Les transformation "Irréversible"

* Il faut passer par l'état intermédiaire dans les transformation irréversible.



* La fonction d'état:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \Delta S_{A \rightarrow C} + \Delta S_{C \rightarrow B}$$

$\hookrightarrow f^e$ d'état

- Pour déduire le genre de transformation "réversible" ou "irréversible" on calcule ΔS_{Total} et si :

$$\begin{cases} \Delta S_{\text{Total}} > 0 \Rightarrow \text{T. irréversible} \\ \Delta S_{\text{Total}} = 0 \Rightarrow \text{T. réversible} \end{cases}$$

- Pour calculer ΔS_{Total} :

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}}$$

- Pour calculer ΔS_{ext} :

* Système isolé :

$$\Delta S_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{ext}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{syst}}$$

* Système adiabatique :

$$\Delta S_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{ext}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{syst}}$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{Q_{\text{ext}}}{T_{\text{ext}}} = - \frac{Q_{\text{syst}}}{T_{\text{ext}}}$$

$$Q_{\text{ext}} = - Q_{\text{système}}$$

III / L'enthalpie libre

$\Delta G_{(T)}$: c'est un critère d'état d'équilibre

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H_{(T)} - T \Delta S_{(T)}$$

- * $\Delta G > 0$: Réaction impossible
- * $\Delta G = 0$: $G_f = G_i$: est, le système est en équilibre
- * $\Delta G < 0$: Réaction spontanée (naturelle/irréversible)

Remarque :

ΔG ne peut que diminuer et tendre vers un minimum