

Le premier principe de la thermodynamique et ses applications

3.1 Transformation d'un système

3.1.1 *Transformation thermomécanique*

Les transformations étudiées en thermodynamique font intervenir, le plus souvent des échanges d'énergie **thermique** et d'énergie **mécanique**.

Transformation	Signification
Isotherme	$T = \text{Cte}$
Isobare	$p = \text{Cte}$
Isochore	$V = \text{Cte}$
Monotherme	$T_i = T_f$
Adiabatique	$q = 0$

3.1.2 *Transformation réversible et irréversible*

Souvent possibles dans un sens et dans le sens opposé.

La transformation réversible d'un syst : succession d'états d'équilibre.

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

Dans ces conditions, les deux transformations opposées passent par les mêmes états d'équilibre, mais dans un ordre qui est inversé.

Un processus est réversible si un changement infinitésimal d'une variable d'état convenablement choisi suffit à en inverser le sens.

On s'affranchit du caractère non conservatif. On pose donc $\delta_i X = 0$.

3.2 Enoncé du premier principe

C'est le principe de la conservation de l'énergie : l'énergie se conserve; elle ne peut être ni créée ni détruite.

Dans le cas général, l'énergie totale E du système contient, outre **l'énergie interne U** , **l'énergie cinétique** du mouvement macroscopique du système et **l'énergie potentielle** due aux forces extérieures (champ).

En chimie classique : système au repos et soumis aux seules forces extérieures de pression, on retrouve la conservation de U .

$$dU = \delta q + \delta w$$

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

Premier principe

Tout système thermodynamique possède une énergie interne U , fonction d'état extensive et conservative.

Lors d'un processus infinitésimal la variation d'énergie dU est la somme de la chaleur reçue δq et du travail reçu δw .

$$dU = \delta q + \delta w$$

dU est la variation d'énergie interne due à sa transformation qui n'est mesurable que si le système échange avec l'extérieur de la chaleur et/ou du travail.

δq et δw représentent l'énergie transférée du système à son environnement sous forme de chaleur et de travail; q et w ne sont pas des fonctions d'état.

Pas de terme de création dans la définition de U . Fct d'état U est conservative.
Donc pour un système isolé, $dU = 0$

Généralisation à un processus fini : $\Delta U = q + w$

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

L'unité SI d'énergie est le **joule** (abréviation **J**)

En chimie, on utilisera par commodité les énergies molaires : **kJ mol⁻¹**.

3.3 Chaleur et capacité calorifique

La chaleur reçue par un système peut provoquer une variation de sa température; dans ce cas on observe une relation de proportionnalité entre la chaleur reçue et la variation de température:

$$\delta q = C dT$$

La capacité calorifique C du système est la **limite de $\delta q / dT$ lorsque $\delta T \rightarrow 0$** .
C'est une grandeur extensive dont la valeur dépend de la quantité de matière.

$\delta q = C_v dT$ si la chaleur est reçue à volume constant,

$\delta q = C_p dT$ si la chaleur est reçue à pression constante,

C_v et C_p sont les capacités calorifiques à volume et à pression constantes.

C_v et C_p s'expriment en **J K⁻¹**.

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

Lorsque le système est constitué par un corps pur, on introduit la quantité de corps pur présent.

$\delta q = nC_v dT$ si la chaleur est reçue à volume constant,

$\delta q = n C_p dT$ si la chaleur est reçue à pression constante,

C_v et C_p sont alors respectivement les **capacités calorifiques molaires** à volume et à pression constantes.

Dans ce cas : C_v et C_p s'expriment alors en $J K^{-1} mol^{-1}$.

$\delta q = mC_v dT$ si la chaleur est reçue à volume constant,

$\delta q = mC_p dT$ si la chaleur est reçue à pression constante,

C_v et C_p sont alors respectivement les **capacités calorifiques massiques** à volume et à pression constantes.

Dans ce cas : C_v et C_p s'expriment alors en $J K^{-1} g^{-1}$ ou $J K^{-1} kg^{-1}$.

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

Pour un gaz parfait C_p et C_v sont constantes

À V constant : $dU = \delta q + 0$

Gaz monoatomiques : $dU = 3/2 R dT = C_v dT \quad \Rightarrow C_v = 3R/2$

Molécules linéaires : $dU = 5/2 R dT = C_v dT \quad \Rightarrow C_v = 5R/2$

Molécules non linéaires : $dU = 3 R dT = C_v dT \quad \Rightarrow C_v = 3R$

À p constante équilibrée ($p=p_{\text{ext}}$) :

$dU = \delta q - p dV = \delta q - p dV = \delta q - n R dT = (C_p - nR) dT$

car $p dV = d(pV) = d(nRT)$

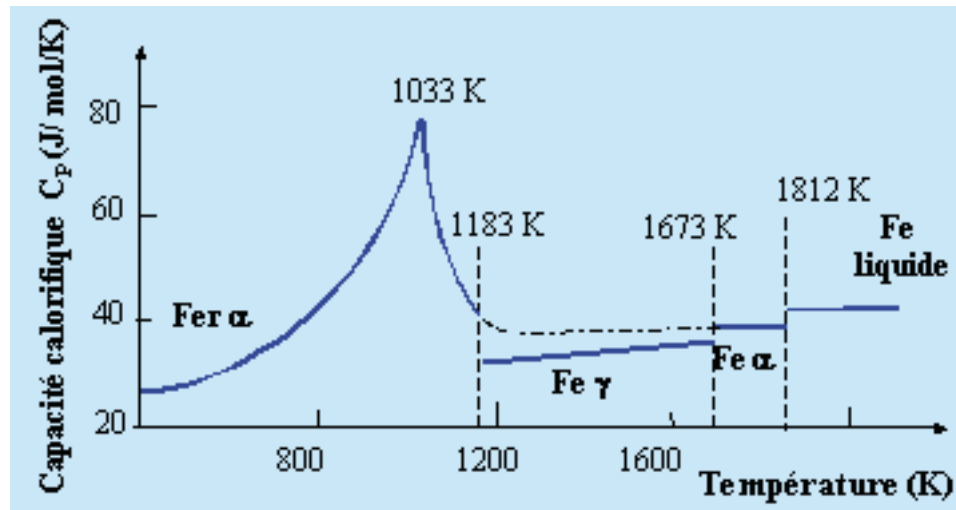
D'où la relation de Mayer : $C_p - C_v = R$

Les capacités calorifiques varient avec la température, d'où formule empirique :

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ ou } C_p = a' + b'T + c'T^2$$

Avec valeurs des coefficients a, b, c donnés dans des tables.

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications



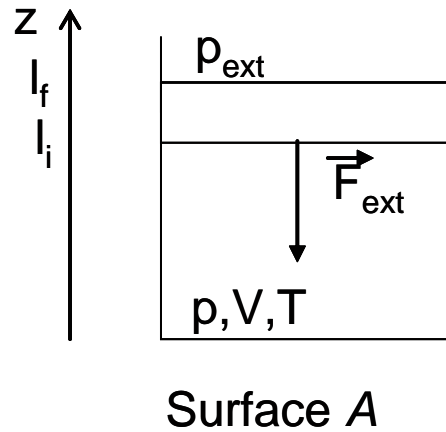
La chaleur reçue par un système peut aussi le faire changer d'état physique sans variation de température.

3.4 Travail d'un gaz (énergie mécanique)

Les échanges d'énergie mécanique résultent le plus souvent d'une variation de volume du système.

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

3.4.1 Expression du travail des forces de pression



Travail exercé par le système

$$\delta w = -F_{\text{ext}} \cdot dl$$

$$p_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} / A \quad \Rightarrow \quad \delta w = -p_{\text{ext}} A dl$$

$$\delta w = -p_{\text{ext}} \cdot dV$$

$$w = -\int_i^f p_{\text{ext}} \cdot dV$$

Remarques :

le **signe -** qui est imposée par le fait que **dV et δW sont de signes contraires**.

Autrement dit, si le système se dilate ($dV > 0$), alors le système fournit du travail au milieu ext. ($\delta W < 0$)

l'indice ext

l'emploi de δW .

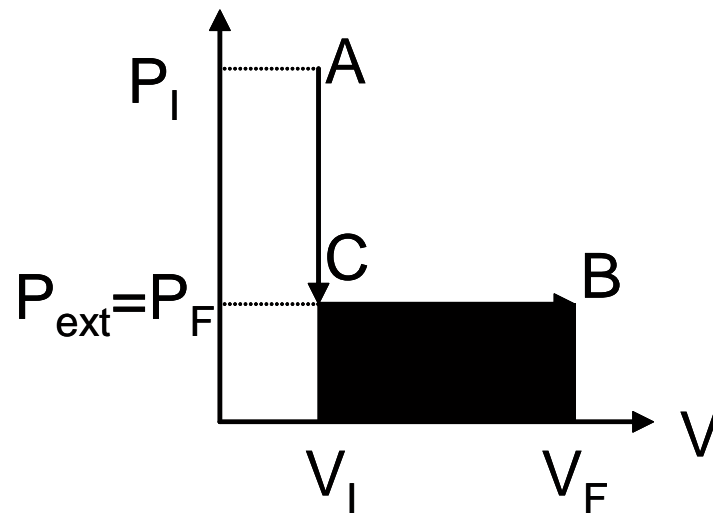
Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

3.4.2 Détente contre une pression constante irréversible

La détente du gaz va s'effectuer contre la pression extérieure qui est constante.

S surface du piston, la force exercée sur lui par le gaz permet de le déplacer de la position l_1 à la position l_2 .

$$w_{irr} = -p_F A(l_2 - l_1) = -p_F (V_f - V_i)$$



Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

3.4.3 Détente réversible

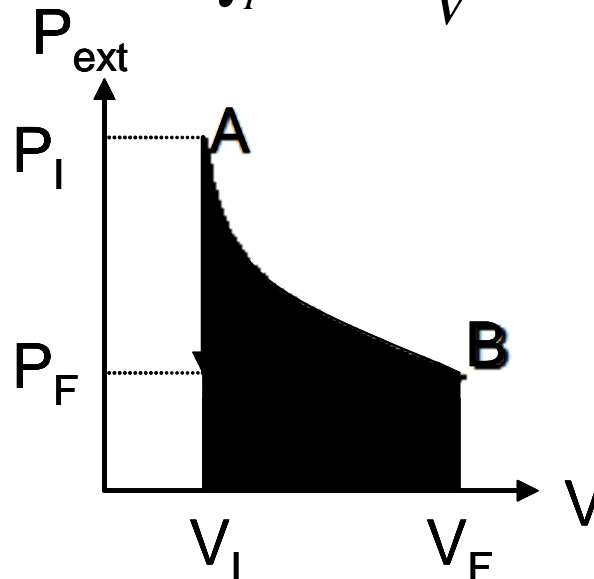
La pression extérieure diminue, de façon extrêmement progressive et continue, de la valeur p_i à la valeur p_f .

A tout instant, la pression p du gaz est toujours égale à la pression extérieure s'exerçant sur le piston. $p_{\text{ext}} = p$

Pour chaque état d'équilibre du gaz, la pression et le volume de celui-ci sont liés entre eux par une équation d'état ($pV = nRT$ pour un gaz parfait).

$$\delta w_{\text{rev}} = -pAdl = -pdV$$

$$w_{\text{rev}} = -\int_I^F pdV = -\int_I^F nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_F}{V_I}$$



Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

On vérifie que w n'est pas une fonction d'état mais **est une grandeur de transfert** puisque sa valeur dépend non seulement des états initial et final mais aussi du chemin suivi.

3.5 Énergie interne d'un gaz parfait

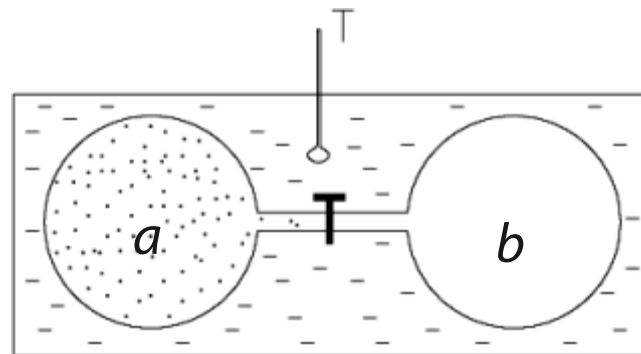
On peut définir un gaz parfait en fixant 2 des 3 variables d'état : p, T et V .

$$U_A = U(T_A, P_A) = U(T_A, V_A) = U(P_A, V_A)$$

La différentielle de U s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Expérience de Joules



Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

On ouvre le robinet :

$$V_f = V_a + V_b$$

Constatation : Pas de variation de température : $\Delta T = 0$

$$T = \text{cte} \quad q = 0$$

$w = 0$ car c'est une détente contre le vide, $p_{\text{ext}} = 0$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w = 0$$

$U = \text{cte} = f(T)$ indépendante de V , ou de p .

L'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de la température :

$$T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT \quad \text{Soit} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

3.6 Application du premier principe aux transformations thermomécaniques

3.6.1 Transformation isochore

D'après le 1^{er} P.: $dU = \delta q + \delta w$

$$\delta w = -p_{\text{ext}} dV = 0 \quad \text{car } V = \text{cte}$$

$$\Rightarrow dU = \delta q = C_v dT$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v \quad q = \Delta U = n \int_{T_i}^{T_f} C_v dT$$

3.6.2 Transformation isobare

D'après le 1^{er} P., pour une transformation élémentaire :

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$dw = -p_{\text{ext}} dV$$

$$\Rightarrow dU = \delta q - p dV$$

Pour une évolution entre deux états 1 et 2 :

$$\Delta U = q - p\Delta V$$

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

$$U_2 - U_1 = q - pV_2 + pV_1$$
$$q = \underset{\text{(EF)}}{(U_2 + pV_2)} - \underset{\text{(EI)}}{(U_1 + pV_1)}$$
$$q = \Delta(U + pV)$$

3.6.3 L'enthalpie H , fonction d'état

La **quantité de chaleur échangée sous pression constante** est donc égale à la variation d'une nouvelle fonction :

$$H = U + pV$$

H , fonction d'état est une fonction extensive.

définie par des variables qui ne dépendent que de l'état du système (U , p et V).

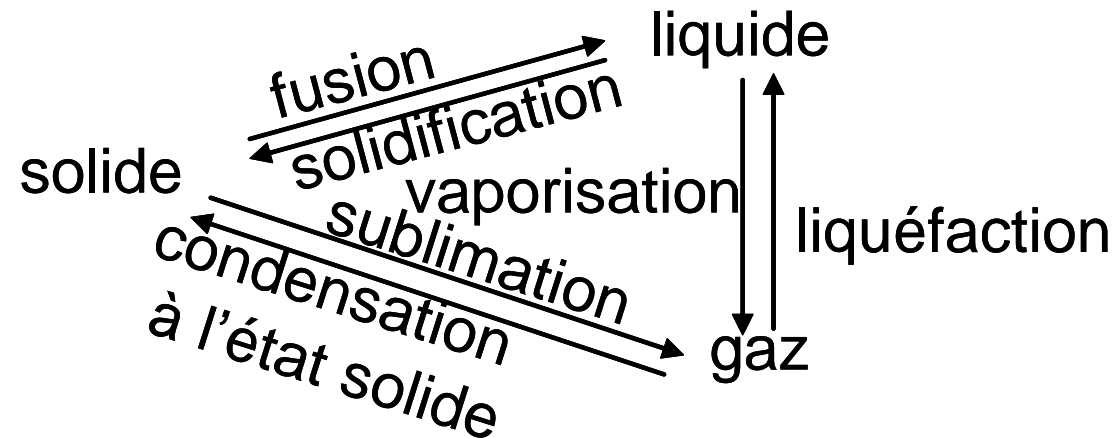
Pour une transformation élémentaire :

$$\delta q = dH = dU + d(pV)$$

$$\delta q = dU + pdV \quad \text{car } Vdp = 0 \text{ (} p = \text{cte)}$$

Le 1^{er} Principe de la thermo. et ses applications

3.6.4 Enthalpie de changement de phase



Enthalpie de fusion $\Delta_{fus} H = H_{liq} - H_{sol}$

Enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap} H = H_{gaz} - H_{liq}$

Enthalpie de sublimation $\Delta_{sub} H = H_{gaz} - H_{sol}$

Ce sont les **enthalpies à p et T ctes** des réactions correspondantes.

$\Delta_{fus} H$, $\Delta_{vap} H$ et $\Delta_{sub} H$ sont toujours > 0

Apport de chaleur au système ($q = \Delta H > 0$), chaleur étant prélevée par le corps pour accroître son énergie et séparer ses molécules les unes des autres.