

CHAPITRE I

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique est la science des **échanges d'énergie** entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de transformations de la matière. Elle ne s'intéresse ni aux mécanismes réactionnels élémentaires qui régissent ces transformations, ni à la vitesse à laquelle les systèmes évoluent.

Un mécanisme élémentaire montre comment certaines liaisons se rompent tandis que certaines autres s'établissent.

Tous les processus naturels sont soumis aux lois fondamentales de la thermodynamique.

Dans les cas simples ces lois peuvent permettre de prévoir le sens de l'évolution d'un système et même parfois le bilan énergétique d'une transformation.

La thermodynamique repose sur trois principes. Le premier principe concerne l'énergie des systèmes étudiés. Rappelons qu'un principe ne se démontre pas, il se justifie par la logique de ses conséquences et ce qu'il permet de prévoir doit être confirmé par l'expérience.

Les principaux états de la matière sont :

- **l'état gazeux;**
- **l'état liquide;**
- **l'état solide.**

Dans **l'état gazeux** les particules constitutives, considérées comme indépendantes les unes des autres, sont animées de vitesses de translation relativement élevées, désordonnées et fonction principalement de la température : on peut dire en schématisant que l'état gazeux donne une bonne image du désordre moléculaire.

Un gaz occupe tout le volume qui lui est offert : il ne possède pas de forme propre et prend celle du récipient qui le contient.

A **l'état liquide** les particules constitutives sont animées de mouvements désordonnés, mais beaucoup moins rapides que dans les gaz. Des forces de Van der Waals ou des liaisons faibles comme les liaisons par pont hydrogène maintiennent les molécules serrées les unes contre les autres.

Un liquide possède un volume défini mais pas de forme propre.

A **l'état solide** les atomes (ions ou molécules) ne se déplacent pas de manière indépendante et aléatoire mais vibrent autour de positions d'équilibre fixes : ils occupent des positions définies réparties régulièrement dans un réseau cristallin.

Un solide possède un volume défini et une forme propre.

I/Grandeurs caractéristiques, état d'un système

1.1/Systèmes thermodynamiques

Le système est défini comme la portion de l'univers soumise à des études « théoriques et expérimentales ». Le système est séparé du reste de l'univers, appelé "milieu extérieur", par une surface fermée réelle ou fictive qui constitue son enveloppe.

Un système peut être le siège de transformations physico-chimiques ou bien évoluer sous l'action de paramètres extérieurs (température ou pression par exemple). Il se définit par la quantité de matière qu'il contient (sa masse), par l'état dans lequel se trouve cette matière, ainsi que par divers paramètres qui permettent de définir cet état.

Par convention on compte positivement tout ce qui est reçu par le système et négativement tout ce qu'il fournit.

- On appelle système isolé un système qui n'échange avec le milieu extérieur: ni chaleur, ni travail, ni matière: Exemple : une bouteille thermos.
- On appelle système fermé un système qui n'échange avec le milieu extérieur que de l'énergie mais pas de matière (la masse reste constante).
- On appelle système ouvert un système qui échange avec le milieu extérieur aussi bien de la matière que de l'énergie.
- Un système est en **équilibre stable** si ses propriétés macroscopiques (masse, masse volumique, température, composition, pression, ..) restent constantes dans le temps. Des variations infinitésimales de l'une, ou plusieurs, de ses propriétés l'écartent de l'équilibre, mais des variations inverses le ramènent à son état initial. Dans le cas contraire, l'équilibre n'était pas stable : il était métastable (un mélange gazeux $H_2 + \frac{1}{2}O_2$ à 300K et 1 atm. paraît stable; en fait il est métastable car une étincelle provoque une réaction chimique à caractère explosif)

1.2/ Etat d'un système, variables et fonctions d'état

L'état d'un système peut être défini à chaque instant par la valeur numérique de chacun de ces paramètres qui le caractérisent comme : masse, température, pression, concentrations des constituants dans les différentes phases, masse volumique, volume, pressions partielles des gaz dans les différentes phases gazeuses, etc.

Parmi ces paramètres caractéristiques que l'on appelle aussi **variables d'état**, certains dépendent de la quantité de matière à laquelle ils se rapportent, d'autres non.

- Les variables d'état **extensives** dépendent de la quantité de matière : la masse, le volume etc. Ces variables sont additives.
- Les variables d'état **intensives** ne dépendent pas de la quantité de matière : la pression, la température etc. Contrairement aux variables extensives, les variables intensives ne sont pas additives.

En général les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes dans un système donné : elles sont fonction les unes des autres, c'est la raison pour laquelle on les appelle également **fonctions d'état**. Ainsi, la relation qui lie les fonctions d'état d'un système est appelée équation d'état, exemple : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

1.3/ Etat d'équilibre

Un système est en :

- ❖ Equilibre thermique si la température T est la même en tous les points
- ❖ Equilibre mécanique si la pression P est la même en tous les points.
- ❖ Equilibre chimique si la composition ne varie pas avec le temps

II/Transformation réversible et irréversible

Lorsqu'on change la valeur d'au moins une des variables d'état d'un système en équilibre, celui-ci subit une transformation et atteint un nouvel état d'équilibre caractérisé par de nouvelles valeurs de variables d'état.

- ❖ Si le système passe infiniment lentement d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre par l'intermédiaire d'une succession d'états d'équilibre, la transformation est **réversible**.

Ceci veut dire que les variables d'état ne change que de quantité infinitésimales et il est toujours possible de revenir à l'état d'équilibre précédent.

Ainsi, on admet qu'une masse de gaz contenue dans un cylindre fermé par un piston subit une transformation réversible lorsque la pression extérieure qui est égale pour chaque état d'équilibre à la pression intérieure varie très lentement. A chaque position du piston correspond un état d'équilibre

Si par contre, on déplace brutalement le piston, la pression du gaz varie rapidement, elle n'est pas la même en tous points du système durant cette transformation qui est alors une transformation **irréversible**

II.1/Propriétés mathématiques d'une fonction d'état :

Lors d'une transformation infiniment petite, la variation dF d'une **fonction d'état** $F(x,y)$ **est une différentielle totale exacte**. Ce qui se traduit par :

$$dF = \left(\frac{\delta F}{\delta x} \right)_y dx + \left(\frac{\delta F}{\delta y} \right)_x dy$$

$\left(\frac{\delta F}{\delta x} \right)_y$ est la dérivée partielle de F par rapport à x , y étant constant

Les propriétés caractéristiques d'une différentielle totale exacte sont :

$$\diamond \int dF(x, y) = F(\text{état } 2(x_2, y_2)) - F(\text{état } 1(x_1, y_1))$$

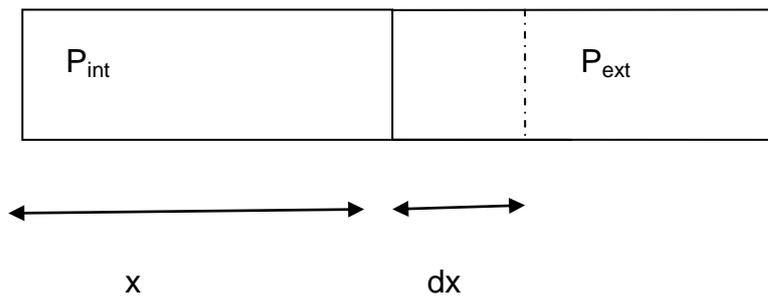
La valeur de l'intégrale ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

\diamond Pour un système décrivant un cycle fermé le ramenant à l'état initial

$$\int dF(x, y) = 0 = \frac{d}{dx} \left(\frac{\delta F}{\delta y} \right) = \frac{\delta}{\delta y} \left(\frac{\delta F}{\delta x} \right)$$

Exemples :

- \diamond Une masse d'un gaz parfait caractérisée dans l'état initial par P_1 , et V_1 subit des transformations et atteint un état d'équilibre final de valeur P_2 et V_2 . La fonction PV prend les valeurs P_1V_1 et P_2V_2 qui ne dépendent que de l'état initial (1) et de l'état final(2). PV est donc une fonction d'état et la différence $(P_2V_2 - P_1V_1)$ ne dépend pas des transformations effectuées pour passer de l'état initial à l'état final.
- \diamond Travail mécanique exercé contre les forces de pression :



- ✓ Dans l'état 1, la position du piston est repérée par x
- ✓ Dans l'état 2, la position du piston est repérée par $x + dx$

Le travail échangé lors du passage de l'état 1 à l'état 2 est : (la pression extérieure reste constante au cours de ce petit déplacement)

$$\partial W = F \cdot dx = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx$$

$$S \cdot dx = dV \text{ d'où}$$

$$\partial W = P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Si on respecte les conventions des signes, dans ce cas là on a $x < x + dx$, c. à d. $dV > 0$: le système a donc fourni du travail pour vaincre la pression extérieure

W doit donc être négatif et nous l'écrivons : $\partial W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$

Pour une transformation finie symbolisée par A , le travail W_A est donné par l'expression :

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

On peut imaginer différentes transformations pour faire passer le système de l'état 1 à l'état 2

- ✓ Transformation irréversible, la pression extérieure étant constante et égale à la pression atmosphérique P_{atm} . on a alors :

$$W_{\text{irre}} = -P_{\text{atm}} \int dV = -P_{\text{atm}}(V_2 - V_1)$$

- ✓ Transformation réversible, la pression extérieure est pratiquement égale à chaque instant à la pression intérieure du gaz : $P_{\text{ext}}=P_{\text{gaz}}$

puisque le gaz est parfait on a : $P_{\text{ext}} = \frac{nRT}{V} = P_{\text{ext}}$

d'où
$$W_{\text{rev}} = - \int P_{\text{ext}}. dV = - \int nRT. dV/V$$

$$W_{\text{rev}} = - nRT . \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{puisque } T = \text{cste}$$

La valeur du travail accompagnant cette transformation à température constante est différente selon que la transformation est réversible ou irréversible. On en conclue que le travail W n'est pas une fonction d'état.

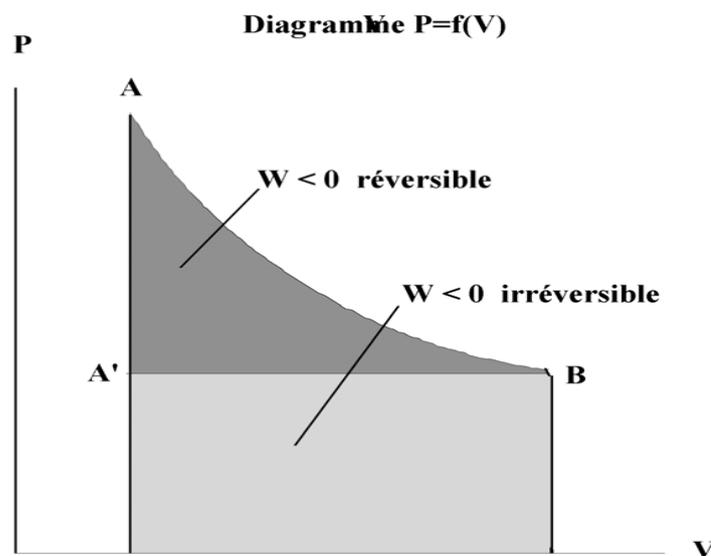


Fig :Détente réversible ou irréversible, diagramme de Clapeyron

III/Le premier principe de la thermodynamique

III.1/Energie interne

On définit l'énergie totale d'un système physico-chimique par la relation :

$$\mathbf{E_{totale}=E_{cin}+ E_{pot}+ U}$$

U représente l'énergie interne du système. Le terme U est lié à la nature même du système : masse, composition chimique, température etc

Les systèmes étudiés en thermodynamique classique sont immobiles ($\mathbf{E_{cin}=0}$) et leur énergie potentielle est constante durant la transformation ($\Delta E_{pot}=0$)

La variation d'énergie totale est donc limitée à la variation d'énergie interne

$$\Delta_1^2 E_{tot} = \Delta_1^2 U$$

III.2/ Enoncé du premier principe

- ❖ **Dans tout processus faisant passer un système d'un état d'équilibre initial 1 à un état d'équilibre final 2, la somme des quantités de chaleur et de travail reçues par le système ne dépend pas du chemin suivi, mais seulement de l'état initial et de l'état final.**

Il faut rappeler en revanche que la quantité de chaleur et (ou) la quantité de travail échangées lors de la transformation dépendent directement du chemin suivi : chaleur et travail ne sont pas des fonctions d'état. Cependant leur somme est une fonction d'état.

Le premier principe de la thermodynamique est également appelé « principe de l'état initial et de l'état final » ou encore « **principe de la conservation de l'énergie** ». Il affirme le caractère indestructible de l'énergie.

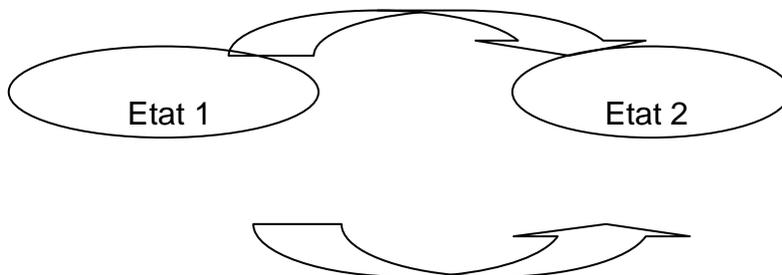
$$\Delta_1^2 U = W + Q$$

- ❖ L'énergie interne U d'un système est une fonction d'état : dU est alors une différentielle totale exacte

III.3/ Conséquences directes du premier principe

- ❖ La variation d'énergie interne d'un système qui passe d'état 1 à un état 2 ne dépend que de l'état initial et de l'état final, quelque soit le chemin suivi. W et Q dépendent du chemin suivi mais leur somme algébrique ne dépend que de l'état initial et de l'état final.
- ❖ Lorsqu'un système a parcouru un cycle fermé on a :

$$\Delta_1^2 U = W + Q = 0$$



- ❖ L'énergie interne d'un système isolé est constante, il y a conservation de l'énergie totale du système :

$W=0$ et $Q=0$ donc

$$\Delta_1^2 U = 0 = U_2 - U_1 \quad \leftrightarrow \quad U_2 = U_1$$

III.4/ Expression différentielle du premier principe

Pour une transformation infinitésimale : $dU = \partial Q + \partial W$

dU est une différentielle totale exacte. La variation $\Delta_1^2 U$ accompagnant une transformation finie A entre deux état 1 et 2 sera alors :

$$\Delta_1^2 U = \int dU = \int \partial Q + \int \partial W$$

$$\Delta_1^2 U = \int \partial Q - \int P_{ext}.dV$$

Rq :La fonction U est une grandeur extensive (dépend de V et de n),il est possible de définir l'énergie interne par mole qui est une grandeur intensive.

Donc pour n=1 $u=f(T,v)$

Où u est l'énergie interne molaire

V est le volume d'une mole de gaz ou volume molaire

IV/Transformation à volume constant et transformation à pression constante**IV.1/Transformation à volume constant ou transformation isochore**

D'après le premier principe : $dU = \partial Q + \partial W$

Pour une transformation à volume constant effectuée à volume constant

$$\partial W = -PdV = 0 \Leftrightarrow dU = \partial Q$$

$$\Delta_1^2 U = \int_{v=cst} dU = \int_{v=cst} \delta Q = Q_v$$

Q_v est l'énergie calorifique échangée lors de la transformation isochore ($V=cste$)

IV.2/Transformation à pression constante ou transformation isobare

❖ Notion d'enthalpie

La plupart des réactions chimiques se font à pression constante, la pression atmosphérique. Dans ces conditions, si Q_P est la chaleur échangée lors de la transformation à pression constante, on peut écrire :

$$\Delta_1^2 U = U_2 - U_1 = W + Q_P = -P.(V_2 - V_1) + Q_P = Q_P - P.\Delta V$$

d'où l'on tire :

$$Q_P = \Delta U + P.\Delta V = (U_2 + P.V_2) - (U_1 + P.V_1)$$

La chaleur échangée à pression constante se comporte comme la variation d'une fonction d'état, combinaison linéaire des fonctions d'état énergie interne, volume et pression. Cette nouvelle fonction d'état s'appelle enthalpie et se note H :

$$H = U + P.V$$

Avec $H = Q_p = m C_p.dT$

La fonction enthalpie, tout comme la fonction énergie interne, ne peut être déterminée en valeur absolue : on ne peut mesurer que des variations au cours des transformations. Ses variations représentent la chaleur échangée à pression constante pour tous les processus, réversibles ou non.

$$\Delta_1^2 H = H_2 - H_1$$

La fonction enthalpie est particulièrement importante en chimie du fait que la majorité des réactions chimiques ont lieu sous la pression atmosphérique; elle est couramment employée en thermochimie et les valeurs numériques des variations d'enthalpie des principales substances sont tabulées.

❖ **Transformation isobare**

$$\begin{aligned}dH &= dU + d(PV) = \partial Q + \partial W + PdV + VdP \\ &= \partial Q - PdV + PdV + VdP\end{aligned}$$

$$dH = \partial Q + VdP \quad \text{or } P = \text{cste} \iff dH = \partial Q \quad \Delta_1^2 H = \int_{P=\text{cste}} dH = Q_P$$

Q_P est l'énergie calorifique lors d'une transformation isobare. Elle est égale à la variation d'enthalpie et par conséquent, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.