

Chapitre II. Le premier principe de la thermodynamique

II.1. Energie interne U

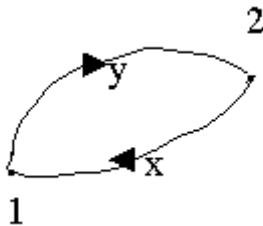
Appelons U_1 l'énergie totale du système dans l'état initial (I) et U_2 l'énergie totale du système dans l'état final (F). Quelle que soit la transformation utilisée, la variation :

$$\Delta U = U_F - U_I = W + Q$$

- Cette variation est **indépendante** de la nature des transformations, c.à.d du chemin suivi par cette transformation
- Cette variation **ne dépend que** de l'état initial 1 et de l'état final 2.

La fonction U est appelée énergie interne du système. L'énergie interne U est une **fonction d'état**, c.à.d. que sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation.

Considérons deux transformations entre l'état 1 et l'état 2 formant un cycle, selon le chemin suivi x ou y, on a :



$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= W_{12} + Q_{12} \quad \text{chemin x} \\ U_1 - U_2 &= W_{21} + Q_{21} \quad \text{chemin y} \end{aligned}$$

$$\text{soit, } W_{12} + Q_{12} = W_{21} + Q_{21} = \text{cte}$$

Fig. 2.1 : Variation de U au cours d'un cycle

Cas importants :

- *Cas du gaz parfait* : « l'énergie interne d'un G.P. ne dépend que de la température »

C'est la 1^{ière} loi de Joule, $U = f(T)$.

- *Cas d'un solide incompressible* : la variation de volume n'étant pas significative, « l'énergie interne U ne dépend que de T ».

II.2. Le premier principe de la thermodynamique

Le premier principe dit aussi principe de **conservation de l'énergie**, stipule que :

- l'énergie du système **se conserve** au cours des transformations du système (c.à.d ne se dégrade pas)

- l'énergie du système est **seulement transformée** d'une forme d'énergie en une autre (équivalence des formes d'énergie)

L'énergie d'un **système non isolé** peut **varier** par suite d'échanges d'énergie (Q, W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état 1 à un état 2 : on dit qu'il **subit une transformation**.

D'après le premier principe :

- la variation d'énergie interne du système au cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$
- l'énergie interne du système varie donc pendant la transformation de 1 à 2

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

Enoncé du premier principe : " La somme algébrique du travail W et de la chaleur Q échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ΔU de son énergie interne ".

- cette variation est **indépendante** de la nature des transformations, c.à.d du chemin suivi par cette transformation
- cette variation **ne dépend que** de l'état initial 1 et de l'état final 2

L'expression mathématique du premier principe est donc :

- **Pour un système fermé**
 - si la transformation est **finie** : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$
 - si la transformation est **élémentaire** : $dU = \delta W + \delta Q$

- **Cas du cycle** : Le système subit un **cycle de transformations** et revient à son état initial.

Dans ce cas, l'énergie interne du système n'aura finalement pas varié: si de l'énergie interne a été perdue au cours d'une transformation, elle aura été regagnée au cours d'une transformation suivante.

$$\Delta U_{\text{cycle}} = U_1 - U_1 = 0$$

D'où : $W + Q = 0$ mais $W \neq 0$ et $Q \neq 0$.

- **Cas du système isolé** : N'ayant pas d'échange avec le milieu extérieur, on a dans ce cas :

$W=0$ et $Q=0$ alors $W+Q=0$ alors $\Delta U=0 \rightarrow U = \text{cte.}$

L'énergie d'un **système isolé** est constante

II.3. Les transformations thermodynamiques de base

On distingue différentes transformations :

- Transformation **isochore** ($V = \text{cte}$) : le volume du système reste constant lors de la transformation.
- Transformation **isobare** : la pression du système reste constante lors de la transformation ($P = \text{cte}$).
- Transformation **isotherme** ($T = \text{cte}$) : la température du système reste constante lors de la transformation.
- Transformation **adiabatique** : aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur : la transformation est très rapide et/ou calorifugée

II.3.1. Transformation thermomécanique effectuée à volume constant

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

Dans le cas d'une transformation **isochore** ($V = \text{cte}$), $dV = 0$ et $\delta W = -PdV = 0$

D'où, $dU = \delta Q$

On a alors, $\Delta U = \int dU = Q_v$ $\Delta U = Q_v$

Q_v est l'énergie calorifique échangée lors de la transformation à volume constant. Elle est égale à la variation d'énergie interne et par conséquent **ne dépend que** de l'état initial et de l'état final du système considéré.

II.3.2. Transformation thermomécanique effectuée à pression constante

La variation d'énergie interne du système est : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p$

Q_p est l'énergie calorifique échangée lors de la transformation à pression constante.

$\delta W = -PdV$ et $W = - \int PdV = -P(V_2 - V_1)$

d'où $U_2 - U_1 = W + Q$

$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + PV_2 - PV_1$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Q_p est la différence entre deux quantités dans lesquelles interviennent les mêmes fonctions d'état (U, P et V). On définit alors une nouvelle fonction d'état **appelée enthalpie** du système et notée **H** : **H = U + PV** alors **Q_p = H₂ - H₁ = ΔH**

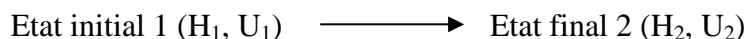
La chaleur de réaction à pression constante **Q_p** est égale à la variation d'enthalpie **ΔH**.

Si **ΔH < 0** : la réaction est exothermique.

Si **ΔH > 0** : la réaction est endothermique.

II.4. Relation entre Q_p et Q_v

Si on effectue une réaction entre gaz parfaits, on peut établir une relation entre Q_p et Q_v.



$$H_1 = U_1 + P_1 V_1 \quad \text{----- (1)} \qquad H_2 = U_2 + P_2 V_2 \quad \text{----- (2)}$$

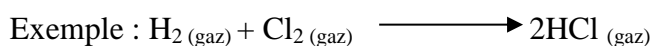
$$(2) - (1) = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad \text{alors} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Comme **ΔH = Q_p**, **ΔU = Q_v** et pour un gaz parfait **PV = nRT** alors **Δ(PV) = ΔnRT**

On aura alors : **Q_p = Q_v + ΔnRT** avec **Δn** : variation du nombre de moles gazeuses

Si **Δn = 0**, **Q_p = Q_v**



$$\Delta n = n_{(HCl)} - [(n_{H_2} + n_{Cl_2})] = 2 - (1+1) = 0 \quad \text{et} \quad \mathbf{Q_p = Q_v}$$

II.5. Variation des chaleurs de réaction avec la température

II.5. 1. Capacité calorifique molaire à volume constant :

On appelle capacité calorifique molaire à volume constant (**C_v**), l'énergie nécessaire pour élever à volume constant, la température d'une mole de corps pur de 1K.

$$\text{Pour 1 mole : } Q_v = \Delta U = \int C_v \cdot dT = C_v (T_2 - T_1)$$

$$\text{Pour n moles : } Q_v = \Delta U = \int n C_v \cdot dT = n C_v (T_2 - T_1)$$

II.5. 2. Capacité calorifique molaire à pression constante :

La capacité calorifique molaire à pression constante (C_p) est l'énergie nécessaire pour élever à pression constante, la température d'une mole de corps pur de 1K.

$$Q_p = \Delta H = \int C_p \cdot dT = C_p (T_2 - T_1) \quad \text{pour 1 mole}$$

$$Q_p = \Delta H = \int n C_p \cdot dT = n C_p (T_2 - T_1) \quad \text{pour n moles}$$

II.5.3. Relation entre C_p et C_v :

Considérons une transformation mettant en jeu une mole de gaz parfait :

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

$$Q_p = Q_v + \Delta RT$$

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + R \Delta T$$

$$\text{soit } C_p = C_v + R \quad \text{d'où } C_p - C_v = R$$

II.6. Echange de chaleur sans variation de la température

C'est le cas quand un corps change d'état physique (fusion, vaporisation, sublimation, condensation...). La transformation se fait à **température constante**. La chaleur échangée est dite **chaleur latente de changement d'état**.

$$Q = n L \quad L : \text{Chaleur latente molaire}$$