

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

le premier principe de la thermodynamique est également appelé «principe de l'état initial et l'état final, ou loi de conservation de l'énergie», trouve son origine dans le fait que la chaleur peut être convertie en travail et vice versa [expériences de Rumford (1798), de Joule (1847)]. La généralisation du 1^{er} principe à toutes les formes d'énergies s'est ensuite imposée au cours du développement de la physique.

Le premier principe traduit le fait expérimental selon lequel l'énergie ne peut être **ni créée ni détruite**, mais seulement **transmise** ou **transformée**: c'est la condition minimale que doit vérifier toute transformation réelle.

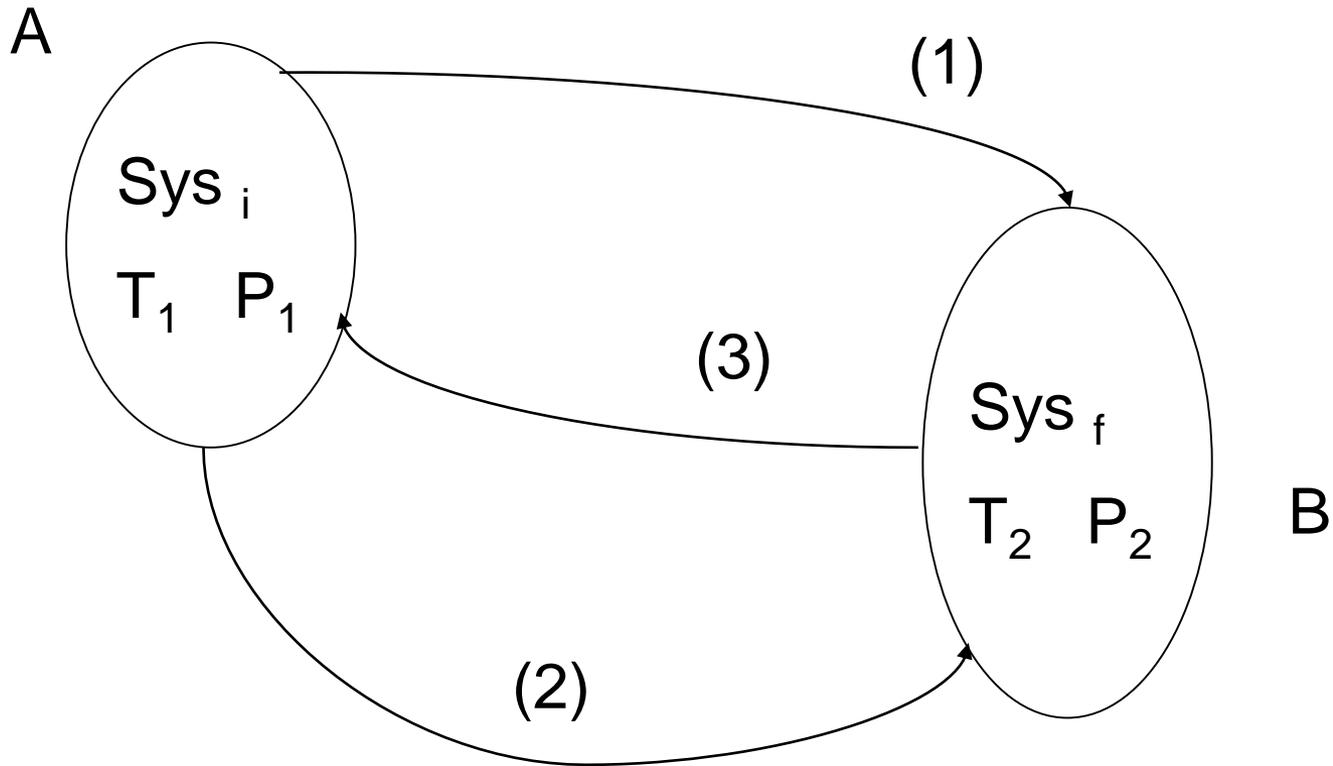
I- Enoncé du premier principe:

Dans tout processus faisant passer un système d'un état d'équilibre initial A à un état d'équilibre final B, la somme des quantités de chaleur et de travail échangés par le système ne dépend pas du chemin suivi pour faire la transformation, mais seulement de l'état initial et de l'état final.

Le premier principe de la thermodynamique ne se démontre pas, puisque c'est un principe, mais il faut accepter sa validité aussi longtemps que toutes ses conséquences sont vérifiées, sans aucune exception.

II- Énergie interne U:

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le contenu en énergie de ce système. Supposons qu'un système fermé subisse une transformation entre un état initial A et un état final B par deux chemins (1) et (2), puis un retour à l'état initial par le chemin (3).



$W_1 + Q_1 = \text{Chemin (1) de A à B}$

$W_2 + Q_2 = \text{Chemin (2) de A à B}$

$W_3 + Q_3 = \text{Chemin (3) de B à A}$

L'application du premier principe, principe de la conservation de l'énergie, à un cycle faisant passer le système de A à B puis de B à A, soit selon le chemin (1) soit selon le chemin (2) et retour, permet d'écrire:

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$$

et

$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

D'où l'on déduit:

$$(W + Q)_B^A = \text{Constante}$$

La somme $(W + Q)$ pour une transformation quelconque d'un système fermé à toujours la même valeur quelque soit le chemin suivi, on peut considérer qu'elle ne dépend que des points de départ et d'arrivée: il s'agit donc de la variation d'une **fonction d'état** du système. Cette fonction d'état s'appelle **énergie interne** et se note **U**.

$$(W + Q)_B^A = (U_B - U_A)$$

Cette relation montre qu'on ne peut connaître la valeur absolue de l'énergie interne mais qu'on peut seulement en mesurer les variations.

L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique considéré, c'est une **grandeur extensive**.

Transformation particulières:

Du premier principe découle un certain nombre de cas particuliers.

* Si le système évolue entre deux états d'équilibre :

$$\Delta U = W + Q$$

* Si en outre la transformation est adiabatique :

$$\Delta U = W$$

* Si le système n'échange pas de travail avec l'extérieur:
$$\Delta U = Q$$

* Si le système décrit un cycle:

$$0 = W + Q \Rightarrow \Delta U = 0$$

III- Transformation à volume et à pression constante:

III- 1- Chaleur échangée à volume constant:

Lorsque le système évolue de l'état initial i à l'état final f à volume constant, la variation d'énergie interne du système s'écrit:

$$U_f - U_i = W + Q_v$$

La pression s'accroît avec la température, mais le volume du système étant constant il ne peut y avoir échange de travail avec un autre système, donc:

$$W = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_v = U_f - U_i$$

Cette relation montre que dans une transformation à volume constant, la quantité de chaleur échangée est égale à la variation de l'énergie interne du système.

III- 2- Chaleur échangée à pression constante: Enthalpie

La plus part des réactions chimique se font à pression constante (la pression atmosphérique). Dans ces conditions, Q_p est la chaleur échangée lors de la transformation à pression constante, on peut écrire:

À P constante, le volume passe de V_i a V_f le travail échangé est: $W = - P (V_f - V_i)$

La variation de l'énergie interne est donc :

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q_p = - P (V_f - V_i) + Q_p$$

$$Q_p = U_f - U_i + P (V_f - V_i) = (U_f + P V_f) - (U_i + P V_i)$$

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 H:

$$H = U + PV$$

Avec:

$$H = Q_p = m C_p dT$$

Comme U et le produit PV sont des grandeurs extensives donc l'enthalpie est aussi une **grandeur extensive**. La relation se met alors sous la forme:

$$H_f - H_i = Q_p$$

Comme la fonction énergie interne, la fonction enthalpie, ne peuvent être déterminées en valeur absolue, on ne peut que mesurer des variations au cours des transformations. Ses variations représentent la chaleur échangée à pression constante pour tous les processus réversible ou non.

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.

IV- Lois de Laplace pour une transformation adiabatique réversible:

Les lois de Laplace définissent des relations existant entre les variables d'état au cours d'une transformation adiabatique réversible.

* Variables (T, V)

D'après le premier principe:

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

Pour une transformation adiabatique $\delta Q = 0$, et comme la transformation est réversible $\delta W = - P dV$

On a donc: $dU = - P dV$

D'après la première loi de Joule, on a:

$$dU = C_V dT$$

$$\Rightarrow - P dV = C_V dT$$

Puisque on travaille avec un gaz parfait :

$$P = \frac{n R T}{V} \quad \text{d'où}$$

$$- \frac{n R T}{V} dV = C_V dT$$

avec : $C_V = \frac{n R}{\gamma - 1}$,

$$\frac{dV}{V} + \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = 0$$

Par intégratio n, on obtient :

$$(\gamma - 1) \ln V + \ln T = \text{Constant}$$

ou encore : $T V^{\gamma-1} = \text{Constant}$

* Variables (T, P) :

$$V = \frac{n R T}{P} \quad \text{d'où}$$

$$\begin{aligned} T V^{\gamma-1} &= T \left(\frac{n R T}{P} \right)^{\gamma-1} \\ &= (n R)^{\gamma-1} T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{Constant} \end{aligned}$$

$(n R)^{\gamma-1}$ étant constant, il vient :

$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{Constant}$$

* Variables (P, V) :

$$T = \frac{P V}{n R} \quad \text{d'où}$$

$$\begin{aligned} T V^{\gamma-1} &= \left(\frac{P V}{n R} \right) V^{\gamma-1} \\ &= \left(\frac{1}{n R} \right) P V^{\gamma} = \text{Constant} \end{aligned}$$

$\left(\frac{1}{n R} \right)$ étant constant, il vient :

$$P V^{\gamma} = \text{Constant}$$

Travail d'une transformation adiabatique:

Transformation réversible:

En tenant compte de l'équation de Laplace

$$W = \left(\frac{P V}{\gamma - 1} \right)_i^f = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$$

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

$$dU = C_V dT$$

$$W = C_V \Delta T$$

$$W = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} = C_V (T_f - T_i)$$