

Le premier principe de la thermodynamique

I. Premier principe de la thermodynamique. Energie interne et enthalpie

1. Conservation de l'énergie

L'énergie totale d'un système isolé se conserve au cours de ses transformations.

$$\Delta E_t = 0$$

2. Energie interne

a : Définition

L'énergie totale d'un système est :

$$E_t = E_c + E_p + U$$

E_c : énergie cinétique macroscopique

E_p : énergie potentielle associée aux forces extérieures (pesanteur)

U : **énergie interne** liée à la nature propre du système.

Quelle est la nature physique de cette énergie ?

U regroupe deux formes énergétiques trouvant leur origine au sein du système (interne) :

- l'énergie cinétique microscopique (due à l'agitation thermique des particules)
- l'énergie potentielle issue de toutes les forces internes au système : interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

U est une grandeur d'état extensive (proportionnelle à la quantité de matière). Elle s'exprime en Joule.

Cette énergie n'est pas mesurable ; seule la variation d'énergie interne ΔU peut être déterminée.

b : Expression de la variation d'énergie interne

U peut varier à la suite d'échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur ou à la suite de processus internes au système.

Soit un système effectuant une transformation entre deux états 1 et 2, sa variation d'énergie interne correspond à :

$$\Delta U = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1$$

(Ou notation différentielle $dU = \delta W + \delta Q$ pour une transformation infinitésimale)

Rq : U est appelée fonction ou variable d'état : sa variation est indépendante du chemin suivi pour aller de 1 à 2.

c : Conséquences

- Pour un système isolé, E_c et E_p sont constantes $\Delta E_t = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$ l'énergie interne de l'univers se conserve.
- Pour un système adiabatique : $\Delta U = W$ car $Q = 0$
- Pour un système qui subit une transformation isochore : $\Delta U = Q_v$ car $W = 0$
- Pour un système quelconque, : $\Delta U = W + Q + W_{él}$

3. Enthalpie

L'enthalpie H d'un système est définie par : $H = U + PV$

PV terme correspondant à l'énergie d'expansion ou de compression du système. H toujours supérieur à U .

H est aussi une fonction d'état. Elle joue un rôle privilégiée dans les transformations isobares (très utiles en chimie).

III. Energie interne et enthalpie d'un gaz parfait

1. Définition d'un gaz parfait

Gaz constitué de particules de dimension nulle, sans interaction. C'est un état hypothétique = modèle vers lequel tendent les gaz réels aux basses pressions et hautes températures. L'équation d'état $PV = nRT$ regroupe les trois lois auxquelles obéissent les GP.

- $PV = \text{cste}$ ($=nRT$) loi de compressibilité isotherme à T et n fixées (Boyle Mariotte)
- $V/T = \text{cste}$ ($=nR/P$) loi de dilatation isobare à P et n fixées (Gay Lussac)
- $V/n = \text{cste}$ ($=RT/P$) Loi d'Avogadro Ampère à T et P fixées.

Dans des conditions de T et P fixées, le volume molaire d'un GP est indépendant de la nature de ce gaz.

2. Propriété

U et H d'un GP ne dépendent que de la température. $U = U(T)$ et $H = H(T)$.

Elles sont indépendantes de P (donc du volume occupé)

Une petite variation de T : dT modifie U et H en l'absence de transformation de matière.

à V cst : $dU = C_v dT$ C_v capacité calorifique à volume constant ($J.K^{-1}$)

à P cst : $dH = C_p dT$ C_p capacité calorifique à pression constante ($J.K^{-1}$)

Ces capacités sont des grandeurs extensives.

$$C_p - C_v = nR$$

IV. Application aux transformations de matière ; chaleur de réaction

Pour un changement d'état physique ou une réaction chimique, on suppose $T_i = T_f$. De plus, $W' = 0$.

1. Transformation isochore (V cste)

à V cst, $W = 0$ ou $\Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U = Q_v$

Lorsqu'un système évolue à V cst, la chaleur reçue (ou échangée par le système avec le milieu extérieur) est égale à sa variation d'énergie interne.

Exemples :

- réactions en phase condensée : $Fe + S \rightarrow FeS$
- réaction en phase gazeuse : $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ (même nombre de moles de gaz)

2. Transformation isobare (P cste)

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P \text{ or } \Delta P = 0 \text{ car P cste}$$

$$\Delta H = Q + W + P\Delta V = Q - P\Delta V + P\Delta V = Q$$

à P = P_{ext} = cste, $\Delta H = Q_p$ (cas le plus fréquent en chimie)

Lorsqu'un système évolue à P cst, la chaleur reçue (ou échangée par le système avec le milieu extérieur) est égale à sa variation d'enthalpie.

Exemples : $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$
 $NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

3. Chaleur de réaction

Dans le cas d'une réaction chimique, à la variation d'énergie interne ou d'enthalpie, correspond une variation de l'état d'avancement de la réaction chimique : Q_v ou Q_p respectivement.

Rapporté à une mole d'avancement, on les nomme « chaleur de réaction » à volume constant ou pression constante respectivement.

On note : $\Delta U = \xi Q_v$ et $\Delta H = \xi Q_p$

ΔU et ΔH chaleurs de réaction à V cst et P cst respectivement en J

4. Relation entre ΔU et ΔH

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} RT$$

avec Δn_{gaz} : variation du nombre de moles de gaz

Si $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$ alors $\Delta H = \Delta U$

Les applications de cette relation sont fréquentes pour les réactions totales et plus particulièrement pour les réactions de combustion.

Exemple : écrire la réaction de combustion du monoxyde de carbone. Calculer ΔU .

Donnée : $\Delta H(298K) = -565.68 \text{ kJ à } 298K$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n_{\text{gaz}} RT & CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) &\rightarrow CO_2(g) \\ \Delta U &= -565.68 \cdot 10^3 - (-1/2) \times 8.314 \times 298 & \Delta n_{\text{gaz}} &= 1 - 1 - 1/2 = -1/2 \\ &= -563.48 \text{ kJ} \end{aligned}$$

V. Aspect expérimental . Calorimétrie.

On réalise la réaction chimique dans un calorimètre adiabatique à pression constante. La réaction met en jeu de la chaleur $Q_p = \Delta H$ qui chauffe ou refroidit le système de capacité calorifique C.

Condition adiabatique : $\Delta H + C\Delta T = 0$

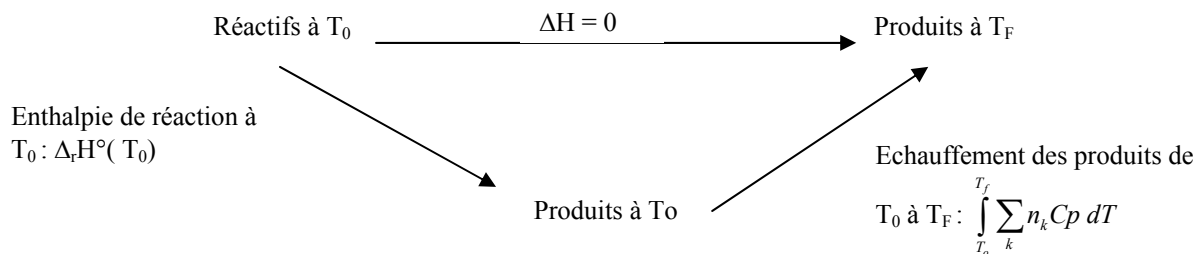
ΔT représente l'accroissement de température que l'on mesure avec un thermomètre.

C est déterminée par étalonnage (cf TP)

Connaissant C, on calcule ΔH .

VI . Température de flamme et température d'explosion

Lors d'une réaction chimique, il y a souvent variation de température. Si cette variation est trop brutale, on peut considérer qu'elle se fait de manière adiabatique. On peut alors définir deux températures particulières : la température de flamme qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante et la température d'explosion qui est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constant. Pour les calculer, on utilise le cycle thermochimique suivant :



T_F est donnée par la relation :

$$\Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_F} \sum_k n_k C_{p,k} dT = 0$$

Pour une température d'explosion, on raisonne de la même façon mais avec la variation d'énergie interne et les capacités calorifiques à volume constant.