

TD0 : 1^{er} et 2nd principes de la thermodynamique

1^{er} principe de la thermodynamique (principe de conservation de l'énergie)

On postule qu'il existe une fonction d'état appelée **énergie interne**, notée U , extensive, additive et telle que pour toute transformation d'un système *fermé*, on a :¹

$$\Delta(U + E_c) = \sum_k W_k + Q \quad (*)$$

Les deux types d'échange d'énergie entre le milieu extérieur et le système sont le travail des forces extérieures (échange par voie mécanique) et la chaleur (échange par voie thermique).

Remarque : Le premier principe peut être vu comme [une extension du théorème de l'énergie cinétique](#).

Dans la relation (*), E_c est l'énergie cinétique **macroscopique** du système, $\sum_k W_k$ est la somme des travaux de toutes les forces extérieures agissant sur le système et Q est le transfert thermique entre le système et le milieu extérieur. Autrement dit, le premier principe implique qu'au cours d'une transformation quelconque d'un système *fermé*, la variation de son énergie totale est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail). On ne peut donc faire varier l'énergie totale du système *que par échange* avec son milieu extérieur : *il n'y a pas de création d'énergie i.e.* il y a conservation de l'énergie.

La relation (*) peut aussi s'écrire :²

$$\Delta(U + E_c + E_p) = \sum_j W_j(n.c.) + Q \quad (**)$$

Dans la relation (**), E_p est l'énergie potentielle **macroscopique** du système (liée aux travaux des forces extérieures conservatives), $\sum_j W_j(n.c.)$ est la somme des travaux des forces extérieures *non conservatives* agissant sur le système. Ceci peut aussi être vu comme *une extension du théorème de l'énergie mécanique*.

Questions :

1) Préciser les étapes, hypothèses et restrictions du cadre d'étude pour passer de l'énoncé général du 1^{er} principe de la thermodynamique (relations (*) ou (**)) à la relation suivante :

$$\Delta_r H^\circ(T) \cdot \xi_f = Q$$

2) Qu'est-ce qu'une grandeur extensive ?

1) La relation (*) ci-avant peut s'écrire $\Delta U + \Delta E_c = W_p + W' + Q$ (***) où W_p est le travail des forces de pression s'exerçant sur le système au cours de la transformation et W' est la somme des travaux des autres forces s'exerçant sur le système. Partons de la relation (***), supposons :

- i. que le système est **macroscopiquement au repos à l'état initial et à l'état final** i.e. $E_c(i) = E_c(f) = 0 \text{ J} \Rightarrow \Delta E_c = 0 \text{ J}$.
- ii. que la transformation est **thermomécanique** (ou **thermoélastique**) i.e. les seules forces non conservatives dont le travail est non-nul sont les forces de pression exercées sur le système, i.e. le travail des forces autres que les forces de pression est nul : $W' = 0 \text{ J}$
- iii. que la transformation est **monobare** i.e. $P_{\text{ext}} = \text{Cte}$
- iv. que la transformation est **monotherme** i.e. $T_{\text{ext}} = \text{Cte}$
- v. que le système est à l'équilibre mécanique et thermique à l'état initial et à l'état final i.e.

¹ cf p. 34 du programme de physique-chimie de MPSI (p. 35 du document pdf)

² cf p. 23 du programme de physique-chimie de BCPST1 (p. 24 du document pdf)

pas de gradient de température T dans le système \Rightarrow la température est **uniforme** dans le système et $T = T_{\text{ext}}$ et le gradient de pression dans le système est donné par la loi fondamentale de l'hydrostatique $\overrightarrow{\text{grad}}P = -\rho\overrightarrow{g}$. Si le système n'est « pas trop grand », on peut considérer que la pression P est *uniforme* dans le système avec $P = P_{\text{ext}}$

Donc, avec les hypothèses précédentes, et en notant W_p le travail des forces de pression exercées sur le système, la relation (***) ci-avant peut s'écrire :

$$\Delta U = W_p + Q \Rightarrow \Delta U = - \int_{V_i}^{V_f} \underbrace{P_{\text{ext}}}_{\text{Cte}} dV + Q$$

$$\Rightarrow \Delta U = - \underbrace{P_{\text{ext}}}_{\simeq P} \Delta V + Q \Rightarrow \Delta U + \underbrace{P}_{\text{Cte}} \Delta V = Q \Rightarrow \Delta(U + PV) = Q$$

En notant $H = U + PV$ l'**enthalpie** du système, il vient $\Delta H = Q$.³ H est une **fonction d'état** donc ΔH ne dépend pas du chemin suivi : on peut donc trouver une expression de ΔH en étudiant une transformation quasi-statique *fictive* partant du même état initial et aboutissant au même état final du système lors de la transformation *réelle* étudiée. L'énorme avantage d'une telle transformation quasi-statique, c'est que l'enthalpie H du système est définie en chaque point de la transformation.

Remarques : d'après les hypothèses *i.* à *v.*, la transformation quasi-statique envisagée est alors :

- monobare ($P_{\text{ext}} = \text{Cte}$) et quasi-statique ($P \simeq P_{\text{ext}}$) : c'est donc une transformation **isobare** lors de laquelle $P \simeq P_{\text{ext}} = \text{Cte}$
- monotherme ($T_{\text{ext}} = \text{Cte}$) et quasi-statique ($T \simeq T_{\text{ext}}$) : c'est donc une transformation **isotherme** lors de laquelle $T \simeq T_{\text{ext}} = \text{Cte}$

Utilisons les variables (T, P, ξ) pour décrire le système (ici siège d'une seule réaction chimique d'où une seule variable d'avancement de réaction ξ) : la fonction $H(T, P, \xi)$ étant définie *tout au long* de la transformation *fictive* isobare et isotherme envisagée, on alors peut écrire, pour une transformation *élémentaire* lors de la transformation *fictive* isobare et isotherme envisagée :

$$dH(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi$$

La transformation *fictive* envisagée étant **isobare** et **isotherme**, on a donc $dT = 0$ et $dP = 0$.

$\left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{T, P}$ est appelé l'**opérateur de LEWIS**, et se note « Δ_r », il vient donc :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \Delta_r H(T, P, \xi)$$

D'où :

$$dH = \Delta_r H(T, P, \xi) \cdot d\xi \Rightarrow \Delta H = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H(T, P, \xi) d\xi$$

Enfin, on suppose que $\Delta_r H(T, P, \xi) \simeq \Delta_r H^\circ(T)$ et on obtient : $\Delta_r H^\circ(T) \cdot \xi_f = Q$

2) Une grandeur **extensive** est une grandeur **homogène de degré 1** par rapport aux quantités de matière du système *i.e.* $X(T, P, \{k \cdot n_j\}_{1 \leq j \leq N}) = k \cdot X(T, P, \{n_j\}_{1 \leq j \leq N})$.

Exemples :

³ Le concept d'enthalpie a été introduit vers 1850 par Émile CLAPEYRON et Rudolf CLAUSIUS. Le nom « enthalpie », construit à partir du préfixe en- et du grec ancien θάλπος (thalpos) « chaleur » est apparu la première fois dans un document imprimé en 1909, il est attribué à Heike KAMERLINGH ONNES (Prix NOBEL de Physique en 1913 « pour ses études des propriétés de la matière à basse température, ce qui a mené, entre autres, à la production de l'hélium liquide »).

- Quantité de matière, masse, volume, charge électrique, avancement de réaction, capacité thermique, débit
- Énergie interne, enthalpie, enthalpie libre, énergie libre, entropie

2nd principe de la thermodynamique (principe d'évolution)

On postule qu'il existe une fonction d'état appelée **entropie**, notée S , extensive, additive et telle que pour toute transformation d'un système *fermé*, on a :

$$\Delta S = S_e + S_c = \sum_k \int \frac{\delta Q_k}{T_{\text{ext}}(k)} + S_c$$

où :

- S_e est un terme d'échange d'entropie avec $S_e = \sum_k \int \frac{\delta Q_k}{T_{\text{ext}}(k)}$
- S_c est un terme de création d'entropie : $S_c > 0$ pour une transformation **irréversible** et $S_c = 0$ pour une transformation **réversible**.

Remarque importante :

En notant $E = U + E_c$, et en exprimant le 1^{er} principe de la thermodynamique de la même manière que le 2nd principe (*cf.* ci-dessus), *i.e.* de la manière suivante :

$$\Delta E = \sum_k W_k + Q = E_e + E_{cr}$$

avec :

- E_e est un terme d'échange d'énergie
- E_{cr} est un terme de création d'énergie

il vient qu'on a forcément $E_{cr} = 0$ (pas de création d'énergie d'où la **conservation de l'énergie**) et que $E_e = \sum_k W_k + Q$.

Questions :

3) Préciser les étapes, hypothèses et restrictions du cadre d'étude pour passer de l'énoncé général du 2nd principe de la thermodynamique aux relations suivantes :

- Critère thermodynamique d'évolution spontanée : $\mathcal{A} \cdot d\xi > 0$
- À l'équilibre chimique : $\mathcal{A} = 0$

4) Préciser comment on passe de la condition d'équilibre chimique $\mathcal{A} = 0$ à la loi de GULDBERG et WAAGE : $Q_r(\text{eq}) = K^\circ(T)$

5) Qu'est-ce qu'une transformation *quasi-statique* ?

6) Qu'est-ce qu'une transformation *réversible* ?

3) Comme pour le 1^{er} principe (Question 1), on suppose :

- que le système est **macroscopiquement au repos à l'état initial et à l'état final** *i.e.* $E_c(i) = E_f(i) = 0 \text{ J} \Rightarrow \Delta E_c = 0 \text{ J}$.
- que la transformation est **thermomécanique** (ou **thermoélastique**) *i.e.* les seules forces dont le travail est non-nul sont les forces de pression exercées sur le système, *i.e.* le travail des forces autres que les forces de pression est nul : $W' = 0 \text{ J}$
- que la transformation est **monobare** *i.e.* $P_{\text{ext}} = \text{Cte}$
- que la transformation est **monotherme** *i.e.* $T_{\text{ext}} = \text{Cte}$
- que le système est à l'équilibre mécanique et thermique à l'état initial et à l'état final *i.e.* pas de gradient de température T dans le système \Rightarrow la température est **uniforme** dans le système et $T = T_{\text{ext}}$ et le gradient de pression dans le système est donné par la loi fondamentale de l'hydrostatique $\overrightarrow{\text{grad}}P = -\rho\overrightarrow{g}$ et si le système n'est « pas trop grand », on peut considérer que la pression P est uniforme dans le système avec $P = P_{\text{ext}}$

Les deux principes de la thermodynamique peuvent alors s'écrire :

$$\Delta U = -P_{\text{ext}}\Delta V + Q \text{ et } \Delta S = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} + S_c \Rightarrow Q = T_{\text{ext}}\Delta S - T_{\text{ext}}S_c \text{ soit :}$$

$$\Delta U = -\underbrace{P_{\text{ext}}}_{\approx P} \Delta V + \underbrace{T_{\text{ext}}}_{\approx T} \Delta S - T_{\text{ext}} \Delta S_c$$

$$\Delta(U + PV - TS) = -T_{\text{ext}} \Delta S_c$$

En notant $G = U + PV - TS$ l'**enthalpie libre** (ou **énergie de GIBBS** d'où sa notation avec la lettre G) du système, qui est *une fonction d'état*, il vient : $\Delta G = -T_{\text{ext}} \Delta S_c$

Par la suite, et comme pour le 1^{er} principe, nous nous placerons dans le **cas idéalisé de transformations isothermes et isobares**. Comme G est *une fonction d'état*, la variation de G , ΔG , est la même entre les mêmes états initial et final (où le système est en équilibre pneumatique et thermique avec le milieu extérieur) d'une transformation *fictive* isotherme et isobare et de la transformations *réelle* monotherme et monobare.

Ainsi, on peut étudier l'évolution de l'enthalpie libre G *tout au long de la transformation fictive* isotherme et isobare, et non se contenter de la variation de cette grandeur entre les deux états extrêmes pour la transformation monotherme et monobare *réelle*.

Utilisons les variables (T, P, ξ) pour décrire le système. Pour une transformation *élémentaire* au cours de cette transformation *fictive* isobare et isotherme, on peut écrire :

$$dG(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \Delta_r G(T, P, \xi) d\xi$$

La transformation *fictive* isobare et isotherme envisagée étant **isobare, isotherme**, on a donc $dT = 0$ et $dP = 0$. On obtient au final :

$$dG = \Delta_r G \cdot d\xi = -T_{\text{ext}} \delta S_c$$

- Posons $\mathcal{A} = -\Delta_r G$ (affinité chimique), la relation ci-dessus peut s'écrire :

$$-\Delta_r G \cdot \frac{d\xi}{dt} = \mathcal{A} \cdot v = T_{\text{ext}} \frac{\delta S_c}{dt}$$

On postule que toute transformation chimique réelle est irréversible donc, pour de telles transformation $\delta S_c > 0$, le critère d'évolution à T et P constantes s'écrit alors :

$$\Delta_r G \cdot d\xi < 0 \Rightarrow \mathcal{A} \cdot v > 0$$

Autrement dit, l'**affinité chimique et la vitesse globale de réaction $v = \frac{d\xi}{dt}$ ont même signe**.

- Si $\mathcal{A} = 0$ alors $\delta S_c = 0$: la transformation élémentaire est donc *réversible*. Il s'ensuit que **nécessairement $v = 0$** . Car si on avait $\mathcal{A} = 0$ avec $v \neq 0$, on aurait une réaction chimique qui se produit de manière réversible *ce qui est contraire au postulat ci-dessus*.

Ainsi $\mathcal{A} = 0 \Rightarrow v = 0 \Rightarrow$ **on est à l'équilibre chimique** (on fait ici le lien entre les conceptions macroscopique et microscopique de l'équilibre chimique)

$$4) \mathcal{A} = 0 \Rightarrow \Delta_r G = 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r(\text{eq}) = 0 \Rightarrow Q_r(\text{eq}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

On note $K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$ *qui ne dépend que de la température* et on retrouve la **loi de GULDBERG et WAAGE** : à l'équilibre chimique, on a :

$$Q_r(\text{eq}) = K^\circ(T)$$

5) Transformation quasi-statique :

Toute modification des contraintes extérieures appliquées à un système fermé crée au sein de celui-ci un état de déséquilibre qui déclenche une transformation – appelée **relaxation** – à l'issue de laquelle le système atteint en général *un nouvel état d'équilibre* compatible avec les nouvelles contraintes extérieures.

⁴ Il découle de la définition de $K^\circ(T)$ que $\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$. Ces relations, qui sont valables tout le temps, ne dépendent bien-sûr pas de l'état du système (équilibre chimique ou pas)

L'évolution du système lors d'une relaxation se déroule sur une échelle de temps caractérisé par *le temps de relaxation du système*, dont l'inverse donne un ordre de grandeur de la *vitesse de relaxation* du système.

Un temps de relaxation varie *énormément* suivant le phénomène considéré : pour la détente ou la compression d'un gaz, il est de l'ordre de 10^{-16} s, pour l'égalisation de la concentration dans les alliages solides, il est de l'ordre de plusieurs années.

Une transformation est **quasi-statique** lorsque la vitesse à laquelle les contraintes extérieures varient est *lente par rapport à toutes les vitesses de relaxation des différents paramètres du système*.

On peut alors écrire, à tout moment d'une transformation quasi-statique :

$$\mathbf{T} \approx \mathbf{T}_{\text{ext}} \text{ et } \mathbf{P} \approx \mathbf{P}_{\text{ext}}$$

6) Transformation réversible :

Une transformation est réversible si :

- i.* Elle se fait à vitesse *nulle* (passage à la limite $v \rightarrow 0$ pour une transformation quasi-statique)
- ii.* Il est possible de faire la **transformation inverse** où le système **et le milieu extérieur passent par les mêmes états que dans la transformation directe** (= film à l'envers de la transformation directe)

Une transformation réversible est donc *purement théorique* puisqu'il faut un temps infini pour la réaliser. On peut alors écrire à tout moment de la transformation réversible :

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{\text{ext}} \text{ et } \mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{ext}}$$

Dans la pratique, les transformations **réelles**, qui se font pendant un temps fini, sont le plus souvent **irréversibles**, ce qui signifie que la transformation inverse qui serait le film à l'envers de la transformation directe est **impossible**. Les sources d'irréversibilité peuvent être multiples :

- Chute de corps, écoulement de liquides ou de gaz
- Réactions chimiques
- Transferts thermiques, rayonnement, convection ou conduction de chaleur
- Frottements solides ou fluides (qui génèrent des transferts thermiques)
- Mélanges de gaz, de liquides etc.