

Les 2 premiers principes de la thermodynamique

1. Les différentes formes d'énergie

Un système possède de l'énergie lorsqu'il peut fournir du travail.

On peut distinguer :

- l'énergie mécanique pour laquelle on pourra distinguer l'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} mv^2$ et l'énergie potentielle $W = mgh$,
- l'énergie électrique $W = UIt$,
- l'énergie chimique correspondant à une chaleur de réaction endothermique $Q > 0$ ou exothermique $Q < 0$,
- l'énergie calorifique $Q = mc\Delta T$,
- l'énergie nucléaire,
- l'énergie de rayonnement...

L'unité d'énergie est le joule.

On peut transformer une forme d'énergie en une autre. Typiquement, on fabriquera de l'électricité à partir d'une chute d'eau, d'une réaction chimique, de la chaleur produite par une réaction nucléaire, une réaction chimique de combustion en général...

La chaleur est une forme d'énergie particulière dans la mesure où inévitablement sa transformation se fait avec des pertes que l'on cherchera évidemment à minimiser.

2. Le 1^{er} principe

On définit d'abord le système et le milieu extérieur. Le 1^{er} principe décrit les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

Tout ce que gagne le système est compté positivement : c'est la convention thermodynamique ou égoïste.

Un système peut être caractérisé par son énergie interne U . Cependant sauf pour les gaz parfaits, on ne connaît pas la valeur de U mais par contre on connaît précisément lors d'un échange entre le système et le milieu extérieur, la variation d'énergie interne ΔU .

Cette variation ΔU se définit avec des variables telles que la pression, la température, le volume, la quantité de matière.

On distingue les variables intensives qui ne varient pas en considérant une partie du système et les variables extensives proportionnelles à la quantité de matière.

D'où l'énoncé du 1^{er} principe : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$

On notera que ΔU ne dépend pas du chemin parcouru. Il ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

3. Conséquences du 1^{er} principe

On peut distinguer les transformations:

- adiabatiques $Q = 0$ d'où $\Delta U = W$
- isothermes $T = \text{Cte}$
- isochores $V = \text{Cte}$. Comme $W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$, on a donc $W = 0$ et on note $\Delta U = Q_v$
- isobares $p = \text{Cte}$. On a donc $W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = p (V_1 - V_2)$.

On notera $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = p (V_1 - V_2)$. Ainsi, en notant $H = U + pV$, on obtient $\Delta H = Q_p$. H est appelée l'enthalpie du système.

- système isolé $\Delta U = 0$ d'où $W = -Q$
- cycliques $\Sigma W + \Sigma Q = 0$

4. Le 2nd principe de la thermodynamique

Le 1^{er} principe ne permet pas de donner le sens spontané de la réaction.

Le 2nd principe va distinguer les réactions irréversibles, le fait que la chaleur et le travail ne sont pas équivalents...

On définit l'entropie S . Ainsi une petite variation d'entropie est telle que $dS = \frac{\delta Q}{T}$ en $J.K^{-1}$

Donc, $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$. La variation d'entropie correspond donc au chemin réversible de la transformation.

Pour un cycle, $\Delta S = 0$

Pour un système isolé, $Q = 0$ d'où $\Delta S = 0$

5. Le cycle de Carnot et ses conséquences

Il concerne un cycle réversible où le système échange de la chaleur avec 2 sources, une chaude à la température T_1 et une source froide à la température T_2 .

On a donc $\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ et $Q_1 + Q_2 + W = 0$

Si $Q_1 > 0$, $Q_2 = -Q_1 \frac{T_2}{T_1} < 0$ et $|Q_2| < Q_1$ d'où $W = -Q_1 - Q_2 < 0$. Le système est donc un moteur thermique qui reçoit de la chaleur de la source chaude et en fournit à la source froide.

Son rendement est $\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Pour un moteur réel, on a évidemment un rendement inférieur d'où $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Cela conduit à l'inégalité de Clausius : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$.

Ce cycle est caractéristique du fonctionnement d'une centrale thermique quelque soit le mode de chauffage de la source chaude. Fonctionnant entre 400 et 20 °C, le rendement est au plus de 56 %.

6. Cas de l'irréversibilité

Considérons un cycle constitué d'un parcours réversible suivi d'un parcours irréversible. On a ainsi $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0$. On en déduit $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} < \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \Delta S$. Ainsi, la variation d'entropie est maximum pour le chemin réversible.

Si le système est isolé $Q_{irréversible} = 0$ d'où si le système évolue, on a $\Delta S \geq 0$.

Ainsi, l'entropie de l'Univers augmente. Celle-ci, reliée au désordre, indique donc que le désordre de l'Univers augmente depuis sa création.

7. L'enthalpie libre, équilibre, évolution spontanée ou non

Le 1^{er} principe s'écrit $\Delta U = W + Q$ où $W = W_{\text{forces de pression}} + W_{\text{autres}}$ et avec le 2nd principe $Q \leq T \Delta S$

Donc $W_{\text{autres}} \geq \Delta U + p dV - T \Delta S = \Delta H - T \Delta S$. On introduit une nouvelle fonction appelée l'enthalpie libre G telle que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Conséquences :

- $\Delta G \leq 0$ et donc $W \leq 0$, le système peut fournir du travail au milieu extérieur et donc évoluer spontanément

- $\Delta G \geq 0$ et donc $W \geq 0$, le système doit recevoir du travail du milieu extérieur, il ne peut donc évoluer spontanément
- $\Delta G = 0$ et donc $W = 0$, le système est à l'équilibre

On notera que l'on peut écrire aussi $dG = V dp - S dT$. En effet, par définition :

on a $G = H - T S$, $H = U + p V$ et $dU = W + Q$ avec $W = -p dV$ et $Q = T dS$

d'où :

$$dG = dH - T dS - S dT = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$= -p dV + T dS + p dV + V dp - T dS - S dT = V dp - S dT.$$