

Université de Mohammed Premier
Faculté des sciences
1398~1978

1398
1978

PHYSIQUE 1

PARTIE 1 : THERMODYNAMIQUE

Année Universitaire : 2025-2026

Filière : BG

PROF. BENYOUNES RAILLANI

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
Oujda, Maroc

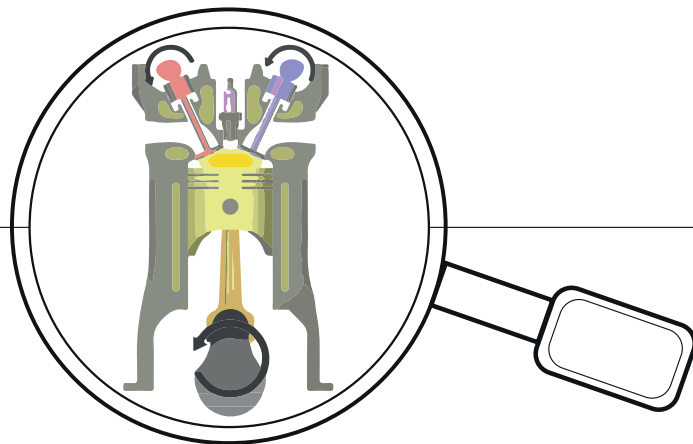


Table des matières

1	Notions mathématiques et Introduction à la thermodynamique	3
1.1	Introduction	3
1.2	Notions mathématiques	4
1.2.1	Dérivées Partielles	4
1.2.2	Différentielle Totale Exacte	5
1.2.3	Exemple Illustratif	5
1.3	Système et milieu extérieur	6
1.3.1	Définition	6
1.3.2	Système homogène et système hétérogène	6
1.3.3	Système ouvert, fermé, et isolé	6
1.3.4	Echanges d'un système avec l'extérieur et convention de signe	6
1.4	Description d'un système thermodynamique	7
1.4.1	Variables et Fonction d'état	7
1.4.2	Grandeurs intensives et extensives	8
1.5	Principe zéro (équilibre thermique)	10
1.6	Équilibre thermodynamique	10
1.7	Coefficients thermoélastiques	10
1.8	Gaz parfaits	12
1.8.1	Hypothèses et définition d'un gaz parfait	12
1.8.2	Propriétés du gaz parfait	12
1.9	Gaz réel	14
1.10	Phases solide, liquide, gazeuse	14
1.11	Transformations d'un système	15
1.11.1	Définition	15
1.11.2	Transformations quasi-statique, réversible et irréversible	15
1.11.3	Transformations particulières	16
1.11.4	Représentations des transformations dans le diagramme de Clapeyron	16
2	Énergie, travail, chaleur et principes thermodynamiques	18
2.1	Travail des forces de pression	18
2.1.1	Calcul du travail pour différentes transformations thermodynamiques	19
2.2	Chaleur	22
2.2.1	Chaleur sensible	22

TABLE DES MATIÈRES

2.2.2	Chaleur latente	22
2.2.3	Expression général de la chaleur et coefficients calorimétriques .	23
2.3	Calorimétrie	25
2.3.1	Calcul de la température d'équilibre	25
2.4	Énergie	26
2.5	Application du premier principe aux transformations des gaz parfaits .	27
2.5.1	Énonce des lois de Joule	27
2.5.2	Relation de Mayer (Conséquence des lois de Joule)	28
2.5.3	Loi de Laplace	28
2.6	Enthalpie (H)	29
2.7	Le deuxième principe de la thermodynamique	30
2.7.1	Insuffisance de 1 ère principe de la thermodynamique	30
2.7.2	Énoncé de CLAUSIUS	31
2.7.3	Énoncé de KELVIN	31
2.8	Calcul de la variation d'entropie	31
2.8.1	Transformation réversible isotherme	32
2.8.2	Transformation réversible isobare	32
2.8.3	Transformation réversible isochore	33
2.8.4	Transformation réversible adiabatique	33
	Références Bibliographiques	34

CHAPITRE 1

Notions mathématiques et Introduction à la thermodynamique

1.1 Introduction

Qu'est-ce que la thermodynamique ?

Au sens littéral du terme, la thermodynamique est la science de la force motrice produite par la chaleur. En fait, la thermodynamique est une science très générale, visant :

- à la caractérisation des états d'équilibre des systèmes (ce terme général sera défini plus loin de façon précise) en fonction des contraintes qui leur sont imposées,
- à la prédiction du sens de l'évolution de ces systèmes quand certaines contraintes sont levées,
- à la détermination des échanges d'énergie entre les systèmes et leur environnement.

Une spécificité de la thermodynamique par rapport à la mécanique est d'intégrer à la description du système étudié des effets dits thermiques en introduisant les notions de température et de chaleur.

La thermodynamique peut être décrite de deux manières ou aspects différents :

- Aspect **macroscopique** : thermodynamique **classique**
- Aspect **microscopique** : thermodynamique **statistique**

L'objectif de la thermodynamique est d'étudier les échanges d'énergie entre un système et l'environnement extérieur. Elle étudie la matière à partir de grandeurs macroscopiques mesurables expérimentalement, telles que la température, la pression, le volume, la composition,, etc.

1.2 Notions mathématiques

1.2.1 Dérivées Partielles

Fonction à Plusieurs Variables

Considérons une fonction $f(x, y, z)$ qui dépend de trois variables : x , y , et z . Cette fonction peut représenter une grandeur physique ou mathématique en trois dimensions. Par exemple, elle pourrait modéliser la température en un point de l'espace, où x , y , et z représentent des coordonnées spatiales.

Dérivée Partielle par Rapport à x

La dérivée partielle de f par rapport à x , notée $\frac{\partial f}{\partial x}$, mesure la variation de f lorsque x change, tout en maintenant y et z constants. Mathématiquement, cela se traduit par :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y, z) - f(x, y, z)}{\Delta x}.$$

Cela signifie que $\frac{\partial f}{\partial x}$ est la pente de la fonction dans la direction de l'axe x , lorsque l'on fixe y et z .

Dérivée Partielle par Rapport à y et z

De manière similaire, on peut définir les dérivées partielles de f par rapport à y et z :

- $\frac{\partial f}{\partial y}$ mesure la variation de f lorsque y change, avec x et z constants.
- $\frac{\partial f}{\partial z}$ mesure la variation de f lorsque z change, avec x et y constants.

Exemple Illustratif

Supposons que $f(x, y, z) = x^2y + yz + z^3$. Calculons les dérivées partielles de cette fonction :

- $\frac{\partial f}{\partial x} = 2xy$: Ici, y est un facteur, et z est constant.
- $\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 + z$: Cette dérivée résulte de la somme des termes qui contiennent y .
- $\frac{\partial f}{\partial z} = y + 3z^2$: Cette dérivée est obtenue en dérivant les termes contenant z .

1.2.2 Différentielle Totale Exacte

Définition

Lorsqu'une fonction $f(x, y, z)$ dépend de plusieurs variables, la variation totale de f résultant des petites variations des variables x , y , et z est donnée par la différentielle totale. La différentielle totale de f est notée df et s'exprime comme suit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz,$$

où dx , dy , et dz représentent les petites variations des variables x , y , et z , respectivement.

Différentielle Totale Exacte

Une différentielle totale est dite exacte si elle provient d'une fonction $f(x, y, z)$ telle que la relation précédente est satisfaite pour tous dx , dy , et dz . Autrement dit, il existe une fonction f dont la différentielle totale est égale à l'expression donnée. Pour qu'une différentielle soit exacte, certaines conditions de symétrie doivent être respectées entre les dérivées partielles croisées de la fonction f :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}.$$

1.2.3 Exemple Illustratif

Pour illustrer la différentielle totale exacte, reprenons la fonction $f(x, y, z) = x^2y + yz + z^3$. Sa différentielle totale est :

$$df = (2xy)dx + (x^2 + z)dy + (y + 3z^2)dz.$$

On peut vérifier que les conditions de symétrie sont respectées :

$$\frac{\partial}{\partial y}(2xy) = 2x, \quad \frac{\partial}{\partial x}(x^2 + z) = 2x,$$

$$\frac{\partial}{\partial z}(x^2 + z) = 1, \quad \frac{\partial}{\partial y}(y + 3z^2) = 1,$$

$$\frac{\partial}{\partial z}(2xy) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x}(y + 3z^2) = 0.$$

Ainsi, la différentielle totale df est exacte, ce qui signifie qu'elle provient bien d'une fonction $f(x, y, z)$ spécifique.

1.3 Système et milieu extérieur

1.3.1 Définition

Le système est une portion d'espace qu'on étudie. Il est limité par une surface réelle ou fictive (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur (ou environnement). L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'univers.

1.3.2 Système homogène et système hétérogène

- Le système **homogène** est constitué d'une seule phase (gaz, liquide ou solide) et les propriétés physico-chimiques sont les mêmes en chacun de ses points.
- Un système est **hétérogène** s'il comporte plusieurs phases ou si la phase unique a des propriétés différentes selon les régions considérées.

1.3.3 Système ouvert, fermé, et isolé

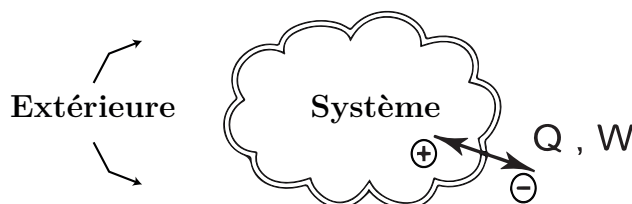
- Un **système ouvert** peut échanger, avec le milieu extérieur, de l'énergie et de la matière.
- Un **système fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.
- Un **système isolé** ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur (une isolation parfaite est impossible en pratique).

Système	Echange de matière	Echange d'énergie	Exemple
Isolé	Non	Non	Calorimètre
Fermé	Non	Oui	Piles électriques
Ouvert	Oui	Oui	Être vivant

1.3.4 Echanges d'un système avec l'extérieur et convention de signe

Généralement, On attribue un signe algébrique à la quantité d'énergie ou de matière échangée entre le système et le milieu extérieur afin de préciser le sens de l'échange.

- L'énergie ou la matière **reçue (gagnée)** par le système est comptée **positivement**.
- L'énergie ou la matière **fournie (perdue)** par le système est comptée **négativement**.



Le système peut, en général, échanger avec l'extérieur de la matière et de l'énergie. Les formes de transfert d'énergie seront :

- la chaleur (dite aussi énergie thermique ou calorifique), symbolisée par la lettre Q , et qui est un échange d'énergie de type microscopique, (transfert d'agitation thermique par chocs moléculaires).
- le travail, symbolisé par la lettre W (de l'anglais « work ») qui sera dû aux forces extérieures qui s'exercent sur le système.

1.4 Description d'un système thermodynamique

1.4.1 Variables et Fonction d'état

Les grandeurs d'état indépendantes choisies pour d'écrire l'état macroscopique d'un système sont appelées variables d'état. On peut citer : le volume V (m^3), la température T (K), la masse m (kg), la masse volumique ρ ($kg.m^{-3}$), la pression P (Pa), la quantité de matière n (*mole*) .

Pression

La pression d'un fluide est la force par unité de surface que le fluide exerce sur une surface élémentaire.

$$P = \frac{F}{S} \quad (1.1)$$

L'unité de la pression est le Pascal dans le système international (SI). Avec $1bar = 1atm = 1,013 \times 10^5 Pa$

Température

La température est liée à l'agitation microscopique des particules. Plus le mouvement des molécules est important plus la température est élevée. l'unité de température est

- **Échelle Celsius** (C) elle fixe la température de congélation de l'eau à $0C$ et sa température d'ébullition à $100C$.
- **Échelle Kelvin**(K) : c'est une échelle de température thermodynamique qui repose sur un seul point de référence, il s'agit du point triple (Le point triple est un état où les trois phases de la matière coexistent) de l'eau $T = 273,16K$.

$$T(K) = \theta(C) + 273,16K \quad (1.2)$$

- **Échelle Fahrenheit** (F) : La température de congélation de l'eau est fixée à $32F$ et sa température d'ébullition à $212F$.

$$T(F) = \frac{9}{5}\theta(C) + 32 = \frac{9}{5}T(K) - 459,67 \quad (1.3)$$

Ces variables d'état ne sont pas toujours indépendantes, certaines d'entre elles peuvent être liées par une relation appelée équation d'état du type :

$$f(P, V, T, N, \dots) = 0 \quad (1.4)$$

Exemple : Dans le cas d'un système fermé le volume ne varie que sous l'effet de la température et de la pression, Dans ce cas, le volume est considéré comme fonction d'état. $V = V(P, T)$: Fonction de deux variables.

$$PV = RT \quad (1.5)$$

$$V = \frac{RT}{P} \quad (1.6)$$

En mathématique elle s'écrit sous forme d'une différentielle totale (Elle est une différentielle totale si les dérivées secondes sont égales).

$$dV(P, T) = \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial T} \right)_P dT \quad (1.7)$$

$$dV(P, T) = -\frac{RT}{P^2} dP + \frac{R}{P} dT \quad (1.8)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{RT}{P^2} \right) = -\frac{R}{P^2} \\ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{R}{P} \right) = -\frac{R}{P^2} \end{cases} \quad (1.9)$$

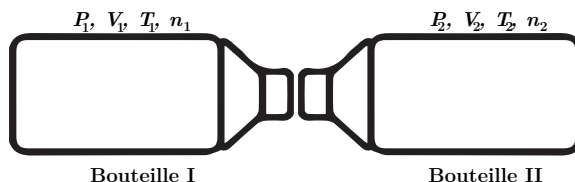
$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V(P, T)}{\partial P} \right)_T \quad (1.10)$$

Donc le volume est une **différentielle totale (exacte)**.

1.4.2 Grandeurs intensives et extensives

Chaque grandeur thermodynamique rentre dans l'une des deux familles suivantes : les grandeurs intensives, les grandeurs extensives.

On considère deux bouteilles identiques, contenant une même quantité de gaz dans le même état (températures, pressions, etc. égales). On joint ces bouteilles :



Quelles sont les caractéristiques de notre nouveau système $\left\{ \begin{array}{l} \text{Gaz dans la bouteille I} \\ \text{Gaz dans la bouteille II} \end{array} \right. ?$

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{Le volume est la somme des deux volumes} \\ \text{Le nombre de moles est la somme } n_1 + n_2 \end{array} \right.$

En revanche,

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{La densité n'est pas la somme} \\ \text{La pression n'est pas la somme } P_1 + P_2 \\ \text{La température n'est pas la somme } T_1 + T_2 \end{array} \right.$

On va donc classer les variables d'état en deux groupes :

- Les variables extensives qui sont additives. C-à-d si on double la quantité de matière (n) du système, elles doublent aussi.
- Les variables intensives qui sont des facteurs de qualité et qui sont pas additives. Elle possède la même valeur en n'importe quel point du système.

Grandeurs intensives

Une grandeur intensive est une grandeur homogène de degré 0 par rapport aux quantités de matière. En d'autres termes, sa valeur est indépendante de la quantité de matière du système.

De nombreuses grandeurs intensives sont construites à partir de deux grandeurs extensives X et Y :

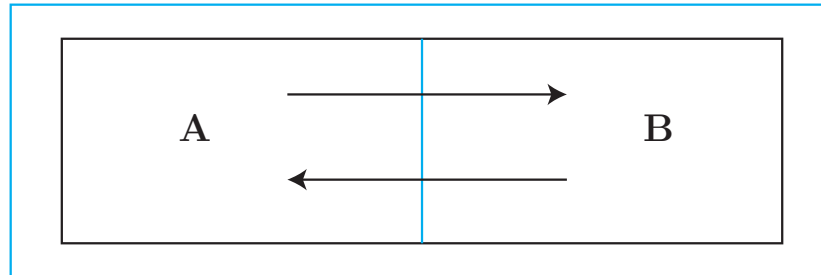
- Les champs : ils sont de la forme $\frac{\partial X}{\partial Y}$. Exemples :
 - Pression
 - Température
 - ...
- Les densités : ils sont de la forme X/Y . Exemples :
 - une grandeur molaire est de la forme X/N où N est la quantité de matière totale du système.
 - une grandeur massique est de la forme X/M où M est la masse totale du système.
 - une grandeur volumique est de la forme X/V où V est le volume du système.

Grandeur extensive

Une grandeur extensive est une grandeur homogène de degré 1 par rapport aux quantités de matière. En d'autres termes, sa valeur est proportionnelle à la quantité de matière du système.

1.5 Principe zéro (équilibre thermique)

Soit deux systèmes A et B séparés par une paroi diathermique. L'ensemble A+B étant adiabatiquement isolé du milieu extérieur.



Si les états initiaux des deux systèmes mis en contact étaient différents, il se produirait un échange de chaleur entre eux. Au bout d'un certain temps, on n'observe plus d'échange de chaleur entre ces deux systèmes : on dit qu'ils sont en équilibre thermique.

Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé température. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint. Donc, le principe zéro peut s'énoncer comme suit :

”Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux”

1.6 Équilibre thermodynamique

L'état d'équilibre du système est celui dans lequel les variables d'état sont constantes, c'est-à-dire qu'elles ne changent pas dans le temps. Cet état est unique.

- **Équilibre mécanique** : les résultantes des forces s'exerçant sur le système sont nulles.
- **Équilibre chimique** : La composition $\mathbf{x}_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ du système est uniforme.
- **Équilibre thermique** (Principe zéro) : la température du système est uniforme (Si la température est la même en chaque point et n'évolue pas au cours du temps, on a un équilibre thermique.).

1.7 Coefficients thermoélastiques

Ce sont des paramètres qui permettent de donner des indications sur le comportement thermodynamique d'un système lors de variations de certains couples de variables d'état. Pour un système ayant une équation d'état de la forme générale : $f(P, V, T) = 0$, on peut définir trois sortes de coefficients (positifs) :

Coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.11)$$

Coefficient d'augmentation de pression isochore :

$$\beta_v = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (1.12)$$

Coefficients de compressibilité :

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (1.13)$$

Ces coefficients sont des grandeurs qui peuvent être déterminées expérimentalement et sont alors nécessaires pour décrire les propriétés des systèmes.

Ces coefficients thermoélastiques peuvent être calculés à partir de l'équation d'état du système étudié. On peut aussi les déterminer par voie graphique. D'autre part, de la relation générale :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -1 \quad (1.14)$$

et en introduisant les coefficients thermoélastiques, on obtient :

$$\alpha_p = \chi_T \beta P \quad (1.15)$$

Exemple : 1

Dans le cas d'un gaz parfait, l'équation d'état s'écrit sous la forme :

$$PV = nRT$$

Les dérivées partielles sont :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{nRT}{P^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

On retrouve la relation :

$$\alpha = \beta \cdot \chi_T P$$

1.8 Gaz parfaits

1.8.1 Hypothèses et définition d'un gaz parfait

La notion de gaz parfait résulte de la volonté de rendre compte, par une loi mathématique très simple, des propriétés, donc du comportement des gaz réels soumis à des variations de température et de pression. C'est dire que le gaz parfait est un modèle hypothétique, modèle que l'on peut définir de la façon suivante :

- Pas d'interactions entre les molécules.
- Les molécules sont assimilées à des masses ponctuelles.
- Les chocs sont élastiques.
- L'équation d'état est $PV = nRT$ avec P : la pression du gaz, V : le volume du gaz, n : le nombre de moles du gaz, T : la température du gaz, et R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mol.K} = 0,082 \text{ l.atm/mol.K} = 1,987 \text{ cal/mol.K}$)

1.8.2 Propriétés du gaz parfait

Le gaz parfait vérifie un certain nombre de lois qui ont été vérifiées par l'expérience. Nous essayons ici, de montrer leur validité en utilisant les relations :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{m} V^{-2}$$

$$\frac{1}{2} m \overline{V^2} = aT$$

Loi de Mariotte

Le produit PV est une constante à température constante. On a :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m V^{*2} \quad (1)$$

$$\frac{1}{2} m V^{*2} = aT \Rightarrow m V^{*2} = 2aT \quad (2)$$

(2) dans (1)

$$PV = \frac{1}{3} N (2aT)$$

$$PV = \frac{2}{3} NaT$$

Avec $K_\beta = \frac{2}{3}a = \text{Constante de Boltzmann } K_\beta = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ Joule/K}$

$$PV = NK_\beta T$$

à T = Constante $\Rightarrow PV = \text{Constante} \Rightarrow$ La loi de Mariotte est Vérifiée.

Loi de Gay Lussac

Un gaz obéit à la loi de Gay Lussac si à pression constante, son volume est proportionnel à la température absolue T.

Considérons un gaz qui évolue d'un état initial (P_0, V_0, T_0) vers un état ($P = P_0, V, T$). La transformation étant isobare. On a :

$$PV = NK_\beta T$$

$$\text{Etat}(P_0, V_0, T_0) \rightarrow P_0 V_0 = NK_\beta T_0 \quad (1)$$

$$\text{Etat}(P = P_0, V, T) \rightarrow P_0 V = NK_\beta T \quad (2)$$

$$\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \Rightarrow V = \frac{V_0}{T_0} T$$

La variation du volume est donc linéaire en fonction de T.

Loi de Charles

Un gaz obéit à la loi de Charles, si à volume constante, la pression est proportionnelle à la température T.

Considérons un gaz qui évolue à volume constante d'un état initial (P_0, V_0, T_0) vers un état ($P, V = V_0, T$). On peut alors écrire :

$$\text{Etat}(P_0, V_0, T_0) \rightarrow P_0 V_0 = NK_\beta T_0 \quad (1)$$

$$\text{Etat}(P, V = V_0, T) \rightarrow P V_0 = NK_\beta T \quad (2)$$

$$\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow \frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0} \Rightarrow P = \frac{P_0}{T_0} T$$

$\Rightarrow P$ varie linéairement avec T.

1.9 Gaz réel

Dans les gaz réels les forces d'interaction intermoléculaires et les volumes mêmes des molécules ne sont pas négligeables. Dans ce cas l'interdépendance des variables d'état assurée par l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$ à une forme plus compliquée.

En introduisant dans l'équation des gaz parfaits ($PV = nRT$) des corrections qui tiennent compte du volume des molécules du gaz par le terme (b) et des forces d'interaction par $\frac{a}{V^2}$. Pour n mole du gaz, l'équation résultante est dite équation de **Van der Waals**.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Les valeurs numériques de a et b caractéristiques d'un gaz donné peuvent être calculées par les relations suivantes :

$$a = \frac{27.R^2.T_{Cr}^2}{64.P_{Cr}} \text{ et } b = \frac{R.T_{Cr}}{8.P_{Cr}}$$

Avec, T_{Cr} , P_{Cr} sont la température et la pression critiques respectivement.

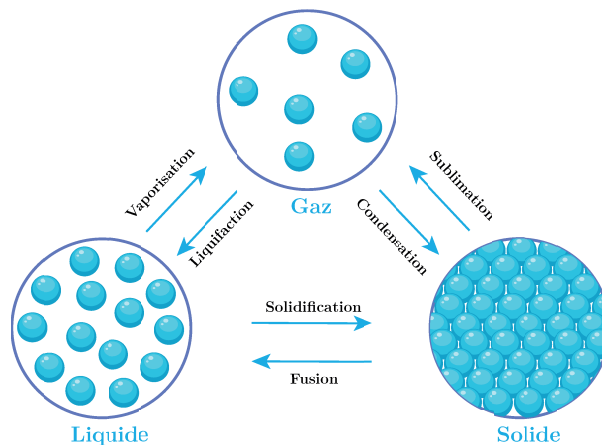
L'équation de van der Waals permet de gouverner le comportement de la plupart des gaz réels dans de larges gammes de température et de pression.

1.10 Phases solide, liquide, gazeuse

La matière existe généralement sous trois états, solide, liquide et gaz, ces états sont appelés phases.

- Un Solide à une forme propre invariable.
- Un liquide n'a pas de forme propre, mais il a un volume propre invariable.
- Un gaz n'a ni forme propre ni volume propre.

Les phases solide et liquide ont des masse volumiques du même ordre de grandeur, et pour cette raison les deux phases sont appelées les phases condensées (volume incompressible), mais la masse volumique pour la phase gazeuse est plus faibles que les deux phases précédentes. Les phases liquide et gazeuse peuvent s'écouler et sont appelée phases fluides (écoulement et diffusion).

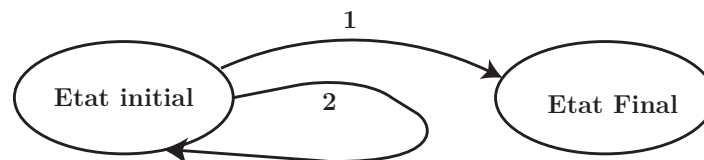


1.11 Transformations d'un système

1.11.1 Définition

Une transformation est une évolution d'un système d'un état d'équilibre (dit état initial) vers un autre état d'équilibre (dit état final) et ce, sous l'influence d'une perturbation, c'est-à-dire d'une modification du milieu extérieur. Pendant la transformation il peut y avoir variation des variables d'état, échanges de chaleur, de travail, de matière.

- Si l'état final est différent de l'état initial (Figure ci-dessous, voie 1) la transformation est dite ouverte.
- Si l'état final est identique à l'état initial (voie 2), la transformation est dite fermée ou cyclique, le système a accompli un cycle.



Ces transformations peuvent être réalisées de diverses façons.

1.11.2 Transformations quasi-statique, réversible et irréversible

Une transformation **quasi-statique** est une transformation qui correspond à une modification progressive et par étapes, laissant le système se mettre en équilibre à chaque étape de l'évolution. Les transformations quasi-statiques sont donc des transformations qui se font « très lentement » par opposition aux transformations rapides voire brusques.

Une transformation **réversible** est une transformation quasi-statique avec un nombre infini d'étapes et le système étant à chaque instant en équilibre avec le milieu extérieur.

Cette transformation implique une durée infinie et une variation infiniment lente de la tension extérieure (par exemple la pression dans le cas d'un échange de travail pour un système thermoélastique). A tout instant de la transformation, une modification infime, mais en sens opposé, de la tension extérieure entraînera une inversion du sens des échanges de travail et donc une évolution en sens inverse du système. Le passage d'un état A à un état B puis de l'état B à l'état A permettra au système et au milieu extérieur de repasser par les mêmes états intermédiaires.

Une transformation **irréversible** est une transformation hors d'équilibre induite par une différence importante des variables de tension intérieure et extérieures mises en jeu dans cette transformation. Elle est le plus souvent brutale et due à une modification brusque du milieu extérieur.

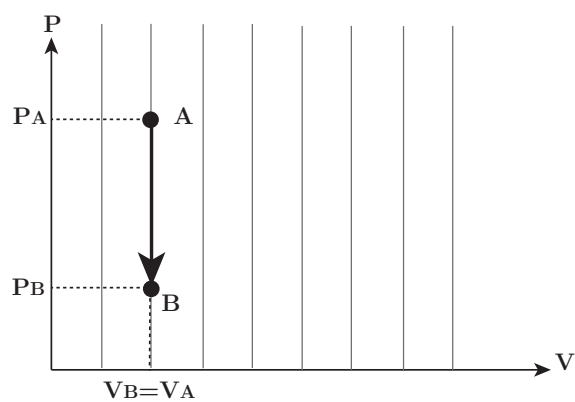
1.11.3 Transformations particulières

Parmi les transformations d'un système nous distinguerons les transformations suivante :

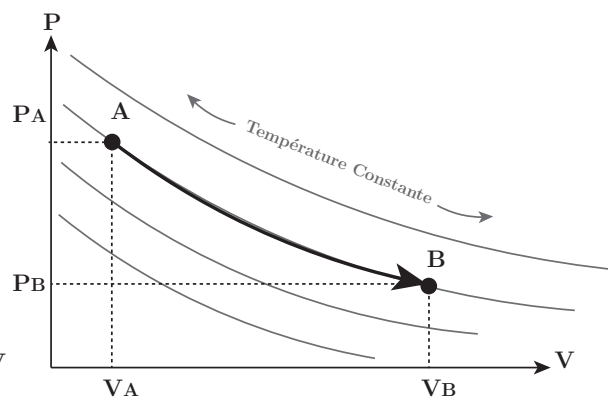
- Transformation **Isotherme** : la température du système est constante et égale à celle du milieu extérieur, elle est invariable.
- Transformation **isobare** : la pression du système est invariable et égale à celle du milieu extérieur.
- Transformation **isochore** : le volume du système est constant tout au long de la transformation.
- Transformation **adiabatique** : la transformation se déroule sans qu'il y ait échange de chaleur entre le système et l'extérieur.

1.11.4 Représentations des transformations dans le diagramme de Clapeyron

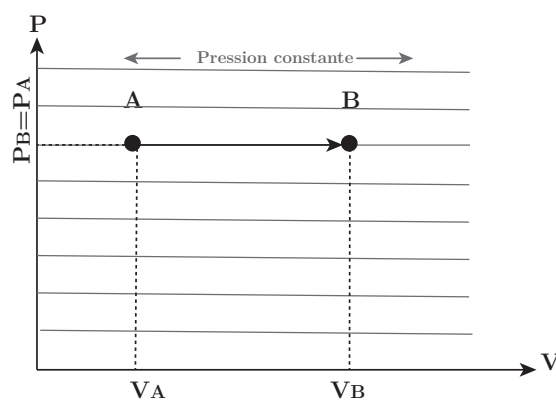
Ce diagramme représente l'évolution des transformations lorsque l'on porte la pression P en ordonnée et le volume V en abscisse.



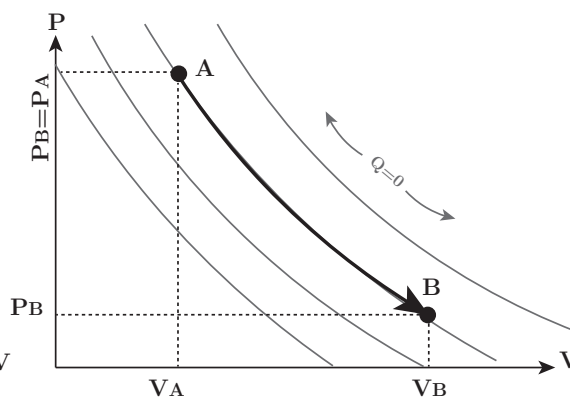
Transformation Isochore



Transformation Isotherme



Transformation Isobare



Transformation adiabatique.

Énergie, travail, chaleur et principes thermodynamiques

2.1 Travail des forces de pression

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

- C'est une énergie exprimé en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique ; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes.
- Ce n'est pas une fonction d'état.

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système déformable (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston. On parle alors de travail défini par :

$$W = \vec{F} \cdot \vec{AB}$$

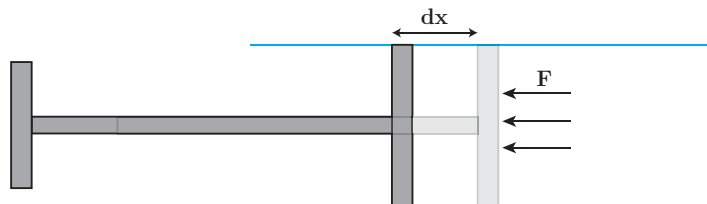


FIGURE 2.1 – Un travail résultant d'un déplacement de piston.

On définit la pression exercée par une force (F) sur la surface (S) du piston par :

$$P = \frac{F}{S}$$

Donc le travail exercé sur ce piston est la force (F) par un déplacement (dx) :

$$dW = F \cdot dx = P \cdot S \cdot dx = P \cdot S \cdot \frac{dV}{S} = P \cdot dV$$

$$dW = P \cdot dV \text{ en [N.m] ou [J]}$$

Lorsque le système est soumis aux seules forces de pression, le travail élémentaire reçu au cours d'une transformation élémentaire est donné par :

$$\delta W = -P_{Ext} dV \quad (2.1)$$

avec :

- P_{Ext} : pression extérieure s'exerçant sur le système.
- dV : variation élémentaire du volume du système.

Pour une transformation finie d'un état A vers un état B, le travail global W_{A-B} échangé par le système est :

$$W_{A-B} = - \int_A^B P dV$$

2.1.1 Calcul du travail pour différentes transformations thermodynamiques

Transformation Isobare (A-B) (Pression Constante)

Définition : La pression P reste constante pendant la transformation.

Le travail W effectué lors d'une transformation à pression constante est donné par l'intégrale de $P dV$:

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

Puisque P est constante, on peut sortir P de l'intégrale :

$$W = -P \int_{V_A}^{V_B} dV = P [V]_{V_A}^{V_B} = P(V_B - V_A)$$

Conclusion : Pour une transformation isobare, le travail est simplement la pression multipliée par la variation de volume.

Transformation Isochore (A-B) (Volume Constant)

Définition : Le volume V reste constant pendant la transformation.

Le travail est défini comme :

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

Mais ici, $V_A = V_B$, donc $dV = 0$, ce qui entraîne :

$$W = - \int_{V_A}^{V_A} P dV = 0$$

Conclusion : Pour une transformation isochore, aucun travail n'est effectué puisque le volume ne change pas.

Transformation Isotherme (A-B) (Température Constante)

Définition : La température T reste constante pendant la transformation.

Pour un gaz parfait, la relation entre la pression P , le volume V , et la température T est donnée par l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

où n est le nombre de moles et R est la constante des gaz parfaits. Si la température est constante, P est une fonction de V :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Le travail est donné par :

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV$$

Comme n , R , et T sont constants, ils peuvent être sortis de l'intégrale :

$$W = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV$$

L'intégrale de $\frac{1}{V}$ est $\ln(V)$, donc :

$$W = -nRT [\ln(V)]_{V_A}^{V_B} = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

Conclusion : Pour une transformation isotherme, le travail dépend du logarithme du rapport des volumes initial et final.

Transformation Adiabatique (A-B) (Sans Échange de Chaleur)

Définition : Aucun transfert de chaleur n'a lieu ($Q = 0$). Pour un gaz parfait, la relation entre P et V au cours d'une transformation adiabatique est :

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

où $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ est le rapport des capacités calorifiques à pression et à volume constants.

On sait que pour une transformation adiabatique, le travail est relié à la variation de l'énergie interne, mais il peut également être calculé directement par l'intégrale :

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

Pour exprimer P en fonction de V , utilisons la relation adiabatique :

$$P = \frac{\text{constante}}{V^\gamma}$$

Ainsi,

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{\text{constante}}{V^\gamma} dV$$

Remplaçons la constante par $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$ (car $P_A V_A^\gamma = PV^\gamma = P_B V_B^\gamma$ à tout instant). On choisit $P_A V_A^\gamma$ pour simplifier :

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{P_A V_A^\gamma}{V^\gamma} dV = P_A V_A^\gamma \int_{V_A}^{V_B} V^{-\gamma} dV$$

L'intégrale de $V^{-\gamma}$ est :

$$W = -P_A V_A^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_A}^{V_B}$$

$$W = -\frac{P_A V_A^\gamma}{1-\gamma} [V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}]$$

En simplifiant cette expression avec la relation $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$, on obtient finalement :

$$W = -\frac{P_A V_A - P_B V_B}{\gamma - 1}$$

Conclusion : Le travail au cours d'une transformation adiabatique dépend des pressions et volumes initiaux et finaux, ainsi que du rapport γ .

2.2 Chaleur

Le transfert d'énergie sous forme de chaleur résulte d'une modification de l'état d'agitation moléculaire désordonnée d'un système. Cette agitation thermique est une caractérisation de l'énergie cinétique moléculaire. La quantité de chaleur échangée par un système est une grandeur qui dépend du chemin suivi. L'unité de chaleur est le joule (J).

Les transferts d'énergie sous forme de chaleur se font :

- par conduction dans les solides.
- par convection dans les fluides.
- par rayonnement.

Ces transferts existent dès qu'il y a des gradients thermiques au sein d'un système ou entre le système et son environnement.

2.2.1 Chaleur sensible

La chaleur sensible est liée à la variation de température du système par suite d'un **réchauffement** ou d'un **refroidissement**. Elle est proportionnelle à la masse de matière et à la différence de température.

D'où pour une transformation infinitésimale, elle s'écrit : $\delta Q = mc dT$

2.2.2 Chaleur latente

La quantité de chaleur latente est la chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique.

$$Q = mL \qquad Q = nL$$

2. Énergie, travail, chaleur et principes thermodynamiques

Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques (L_s , L_v et L_f).

Où L_s , L_v ou L_f : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une sublimation, vaporisation ou fusion

Exemple : 2

On mélange de l'eau à $20^\circ C$ et de l'eau avec la même quantité à $60^\circ C$. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

$$T_m = \frac{m_a C_a T_a + m_b C_b T_b}{m_a C_a + m_b C_b} = \frac{mC(T_a + T_b)}{2mC}$$

$$T_m = \frac{T_a + T_b}{2} = \frac{20 + 60}{2} = 40^\circ C$$

2.2.3 Expression général de la chaleur et coefficients calorimétriques

On considère une masse m d'un corps homogène (gaz, liquide, solide) décrit par les variables P , V , T reliées par une équation d'état de la forme $f(P, V, T) = 0$.

Pour une transformation élémentaire quasi-statique, la quantité de chaleur élémentaire, δQ , échangée par le système s'écrit en fonction de deux variables indépendantes :

$$\delta Q = mc_V dT + l dV \quad (2.2)$$

$$\delta Q = mc_p dT + h dP \quad (2.3)$$

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV \quad (2.4)$$

Les expressions ci-dessus sont équivalentes. Ces équivalences vont ainsi conduire à des relations entre les six coefficients suivants : c_V , c_P , l , h , λ , et μ appelés coefficients calorimétriques massiques.

- $c_V(T, V)$: capacité calorifique massique ou chaleur massique à volume constant, $J.K^{-1}.kg^{-1}$.
- $c_P(T, P)$: capacité calorifique massique ou chaleur massique à pression constante, $J.K^{-1}.kg^{-1}$.
- $l(T, V)$: coefficient de dilatation à température constante, Pa .
- $h(T, P)$: coefficient de compression à température constante, $m^3.Kg^{-1}$.

On peut aussi utiliser les capacités calorifiques totales relatives à la masse m (ou au nombre de moles n) du système :

$$C_V = mc_V = \frac{m}{M} M c_V = n C_{VM} \quad \text{en } J.K^{-1}$$

$$C_P = mc_P = \frac{m}{M}Mc_P = nC_{PM} \quad \text{en } J.K^{-1}$$

Où $C_{VM} = Mc_V$ et $C_{PM} = Mc_P$ sont appelés respectivement les capacités calorifiques molaires à volume constant et à pression constante. Ces deux paramètres s'expriment en $J.mol^{-1}K^{-1}$.

L'exposant adiabatique γ est défini par : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{PM}}{C_{VM}} = \frac{c_P}{c_V}$

-Coefficients calorimétriques

Les coefficients calorimétriques l , h , λ , et μ peuvent être exprimés en fonction de mc_p et mc_v et les dérivées partielles de la température $T(P,V)$. En effet :

$$\delta Q = mc_v dT + l dV = mc_p dT + h dP = \lambda dP + \mu dV$$

— Pour $V = \text{Constante}$

$$\delta Q = mc_v dT = mc_p dT + h dP = \lambda dP$$

$h ? :$

$$mc_v dT = mc_p dT + h dP$$

$$mc_p dT - mc_v dT = -h dP$$

$$\Rightarrow h = -(mc_p - mc_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$\lambda ? :$

$$mc_v dT = \lambda dP$$

$$\Rightarrow \lambda = mc_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

— Pour $P = \text{Constante}$

$$\delta Q = mc_v dT + l dV = mc_p dT = \mu dV$$

$l ? :$

$$mc_v dT + l dV = mc_p dT \Rightarrow (mc_p - mc_v) dT = l dV$$

$$l = (mc_p - mc_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$\mu ? :$

$$mc_p dT = \mu dV$$

$$\mu = mc_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

2.3 Calorimétrie

Le calorimètre est une enceinte (récipient) isolée dans laquelle on introduit les réactifs. La mesure de la variation de température ΔT de l'ensemble (calorimètre et réactifs) permet de calculer la chaleur de la réaction. Donc le calorimètre est un système thermodynamique isolé qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur, sa paroi est indéformable (rigide) et adiabatique ($Q = 0$).

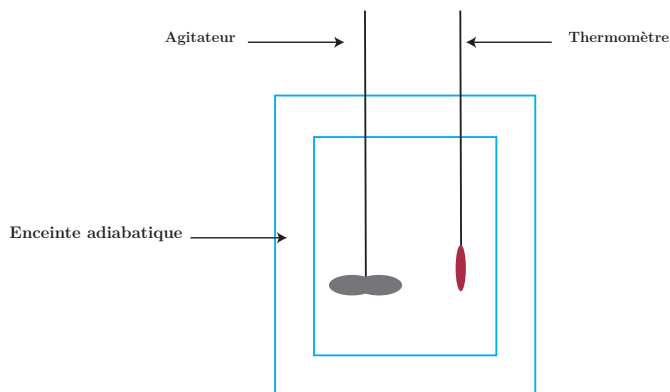


FIGURE 2.2 – Le calorimètre.

2.3.1 Calcul de la température d'équilibre

Les échanges de la quantité de chaleur se font dans des récipients isolé thermiquement (il n'y a pas d'échange d'énergie avec le milieu extérieur)

$$\sum_{i=0}^n Q_i = 0$$

$$\sum Q_i = Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 c_1 (T_e - T_1) + m_2 c_2 (T_e - T_2) = 0$$

$$T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Donc :

$$T_e = \frac{\sum m_i c_i T_i}{\sum m_i c_i}$$

Cette relation n'est pas applicable que si les deux corps ne subissent aucun changement d'état physique.

Dans le cas où il y a un changement d'état physique, il faut prendre en considération la quantité de chaleur de changement d'état (fusion, vaporisation).

2.4 Énergie

L'énergie est définie comme la capacité d'un système à effectuer des travaux ou de produire de la chaleur. L'énergie potentielle et l'énergie cinétique sont des formes macroscopiques d'énergie. Elles peuvent être visualisées en fonction de la position et de la vitesse d'objets. En plus de ces formes macroscopiques de l'énergie, une substance possède plusieurs formes microscopiques d'énergie. Qui sont notamment ceux liés à la rotation, les vibrations et les interactions entre les molécules d'une substance. Aucune de ces formes d'énergie ne peut être mesurée ou évaluée directement, mais les techniques ont été développées pour évaluer la variation de la somme totale de toutes ces formes d'énergie. Ces formes microscopiques d'énergie sont appelées l'énergie interne, habituellement représentées par le symbole U .

Au cours d'une transformation, la variation d'énergie interne dU est égale à l'énergie totale échangée avec l'extérieur.

$$\Delta U = Q + W$$

L'énergie interne n'est pas directement mesurable, elle est donc une fonction d'état. Elle ne dépend que de l'état initial et l'état final du système. Pour un cycle, la variation d'énergie interne, $\Delta U = 0$.

La chaleur et le travail sont les deux formes dont l'énergie peut être transférée d'un système vers le milieu extérieur et vis versa. Une des découvertes les plus importantes de la thermodynamique était que le travail pourrait être convertit en une quantité équivalente de chaleur et que la chaleur pourrait être transformée en travail.

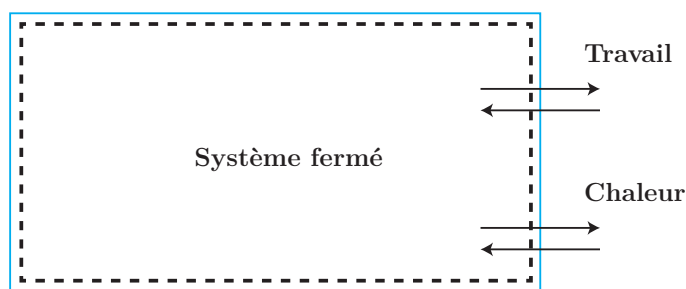


FIGURE 2.3 – Transfert d'énergie entre un système et le milieu extérieur.

Remarques :

- W , Q , ΔU ont la même unité : le Joule.
Comme pour W et Q : $\Delta U > 0$ (le système reçoit de l'énergie) et $\Delta U < 0$ (le système cède de l'énergie)

- Système isolé : $W = 0$, $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow U = Cste$ (principe de conservation)
- Transformation cyclique : le système subit une série de transformations qui le ramène à son état initial.

2.5 Application du premier principe aux transformations des gaz parfaits

2.5.1 Énonce des lois de Joule

En physique, et en particulier en thermodynamique, les deux lois de Joule, énoncées par le physicien anglais James Prescott Joule, sont deux lois décrivant le comportement des gaz. Les gaz parfaits répondent aux deux lois de Joule. Elles ne décrivent que très approximativement le comportement des gaz réels.

La première loi de Joule, ou loi de Joule et **Gay-Lussac** (en référence à Louis Joseph Gay-Lussac), énonce que l'énergie interne d'un gaz ne dépend que de la température. La deuxième loi de Joule, ou loi de **Joule-Thomson** (en référence à William Thomson (Lord Kelvin)), énonce que l'enthalpie d'un gaz ne dépend que de la température. Ces lois ne sont valables qu'à quantité de matière constante.

1ère loi de joule : Détente de Joule/Gay-Lussac

La première loi de Joule, également appelée loi de Joule, exprime que l'énergie interne d'un gaz parfait dépend uniquement de sa température. La relation mathématique est :

$$dU = c_V dT$$

où :

- dU est le changement d'énergie interne,
- c_V est la capacité thermique à volume constant,
- dT est le changement de température.

2ème loi de joule : Loi de Joule/Thomson (ou Joule/Kelvin)

On considère un écoulement d'un fluide dans une conduite présentant une obstruction (milieu poreux, laine de verre, coton, robinet, ...). Les parois sont rigides et adiabatiques. L'écoulement du gaz à travers la paroi poreuse se fait suivant un régime permanent et de manière assez lente pour pouvoir négliger l'énergie cinétique macroscopique en comparaison avec l'énergie interne (soit $\Delta E_C \approx 0$). Cette condition peut être aussi acceptable dans le cas de conduites de grands diamètres (faibles vitesses d'écoulement). De plus, l'écoulement est suffisamment lent pour qu'on puisse considérer les pressions P_1 , P_2 et les températures T_1 , T_2 uniformes de part et d'autre du bouchon poreux.

Pour faire un bilan énergétique de l'écoulement au cours de cette détente de Joule-Thomson, il faut appliquer le premier principe. Cependant, la formulation déjà donnée du 1er principe ne s'applique que pour des systèmes fermés (n'échangeant pas de matière avec l'extérieur).

Le cas de cette détente de Joule-Thomson correspond à un système ouvert. Pour se placer dans le cas d'un système fermé, la surface délimitant la partie à étudier ne doit pas être traversée par la matière. On devra donc être ramené à choisir une surface qui accompagne une quantité de matière (système) lors de son déplacement dans la conduite.

2.5.2 Relation de Mayer (Conséquence des lois de Joule)

A partir de la définition de l'enthalpie, dans le cas d'un gaz parfait, on aura :

$$H = U + PV = U + nRT$$

donc

$$dH = dU + nRdT$$

On a

$$\begin{cases} 1^{\text{ère}} \text{ Loi de Joule} & dU = mc_V dT \\ 2^{\text{ème}} \text{ Loi de Joule} & dH = mc_p dT \end{cases}$$

$$\Rightarrow mc_p dT = mc_V dT + nRdT$$

$$\Rightarrow mc_p - mc_V = nR \quad (\text{Relation de Mayer})$$

— Pour les capacités calorifiques molaires : $C_{PM} - C_{VM} = R$

— Pour les capacités calorifiques massiques : $c_P - c_V = R/M$

Remarque :

La capacité calorifique à pression constante est supérieure à la capacité calorifique à volume constant.

2.5.3 Loi de Laplace

On considère un gaz subissant une transformation adiabatique quasi-statique. Pour une telle transformation, on a : $\delta Q = 0$.

On a :
$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W$$

Dans le cas d'un gaz parfait :
$$dU = mc_V dT = -PdV$$

L'expression de la différentielle logarithmique de l'équation d'état d'un gaz parfait ($PV = nRT$) s'écrit :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$\begin{aligned} mc_V dT = -P dV &\Rightarrow dT = \frac{-P dV}{mc_V} = \frac{-nRT dV}{V mc_v} = \frac{-mRT}{mM c_V} \frac{dV}{V} \\ &\Rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{-R}{C_{VM}} \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

En éliminant $\frac{dT}{T}$ de la différentielle de la fonction d'état du gaz parfait, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} &= \frac{-R}{C_{VM}} \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow \frac{dP}{P} + \left(1 + \frac{R}{C_{VM}}\right) \frac{dV}{V} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} &= 0 \end{aligned}$$

L'intégration de cette équation différentielle donne :

$$PV^\gamma = \text{Constante} = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad \text{Loi de Laplace}$$

Remarque :

La loi de Laplace précédente et l'équation d'état des gaz parfaits permettent d'aboutir aux lois de Laplace suivantes :

$$\begin{aligned} PV^\gamma = \text{Constante} &\Rightarrow \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{Constante} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{Constante} \\ PV^\gamma = \text{Constante} &\Rightarrow P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{Constante} \Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Constante} \end{aligned}$$

2.6 Enthalpie (H)

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie est un potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive.

L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements mettant en jeu l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée.

L'enthalpie (H) est définie par la relation suivante :

$$H = U + PV$$

2. Énergie, travail, chaleur et principes thermodynamiques

- C'est une **énergie** exprimée en [Joules] ou en [calories]
- C'est aussi une **fonction d'état**, comme l'énergie interne.

On a déjà vu que pour une transformation infinitésimale :

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

Or :

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

Soit :

$$dH = \delta Q + VdP$$

2.7 Le deuxième principe de la thermodynamique

2.7.1 Insuffisance de 1 ère principe de la thermodynamique

Soit un corps froid à la température T_i placé dans un milieu ambiant chaud T_0 . Après un certain temps, le corps va spontanément s'échauffer (cas (a)). Cette transformation satisfait parfaitement le premier principe de la thermodynamique (ou principe de conservation de l'énergie) puisque la quantité de chaleur Q cédée par le milieu ambiant chaud est égale à la chaleur gagnée par le corps froid. Imaginons, à présent, le refroidissement supplémentaire du corps froid à partir du milieu ambiant chaud (cas (b)). Même si cette transformation est impossible elle respecte toujours le premier principe de la thermodynamique : la chaleur reçue par le milieu chaud est égale à la chaleur cédée par le corps froid. Donc, il est clair que l'évolution d'une transformation est possible dans une direction et impossible dans l'autre. Mais, le premier principe est incapable de nous fournir cette information. Pour compléter cette insuffisance, un second principe de la thermodynamique a été établi. Ce dernier fait intervenir une nouvelle fonction d'état appelée entropie et notée S .

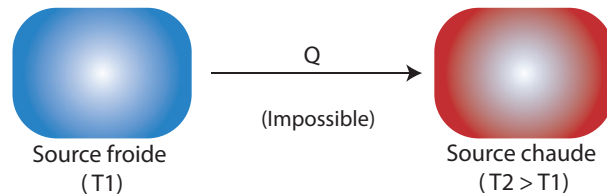
Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximisation.

- L'entropie S d'un système croît si le système tend vers son équilibre d'où : $\Delta S > 0$.
- L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.

Contrairement au premier principe qui fait l'objet d'un seul énoncé, le second principe fait l'objet de plusieurs énoncées.

2.7.2 Énoncé de CLAUSIUS

Il est déduit de l'exemple suivant : Expérimentalement, une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide vers une source chaude.



2.7.3 Énoncé de KELVIN

Il est déduit de l'exemple expérimental suivant : Une roue de voiture est progressivement freinée jusqu'à son arrêt avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante. Jamais on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remontant une pente.



Cela veut dire qu'il est impossible de prélever une quantité de chaleur d'une source d'énergie et de la transformer intégralement en travail ; une quantité d'énergie doit être absolument perdue vers le milieu extérieur, d'où la notion de rendement.

2.8 Calcul de la variation d'entropie

On peut calculer la variation d'entropie d'un système thermodynamique à partir de la définition différentielle :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Où δQ_{rev} est la chaleur échangée lors d'une transformation réversible. Le calcul dépend donc du type de transformation subie par le système.

2.8.1 Transformation réversible isotherme

L'entropie est définie par :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$
$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Pour une transformation **isotherme réversible** ($T = \text{cste}$) d'un gaz parfait :

$$\int_1^2 dS = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{\text{rev}}$$

On a selon la première loi :

$$\delta Q_{\text{rev}} = \delta W = nRT \frac{dV}{V}$$
$$\int_1^2 dS = \frac{nRT}{T} \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

En intégrant :

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Comme $PV = nRT$, on peut aussi écrire :

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

2.8.2 Transformation réversible isobare

Pour une transformation **isobare réversible** ($P = \text{cste}$) :

$$\delta Q_{\text{rev}} = nC_P dT$$

donc :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = nC_P \frac{dT}{T}$$

En intégrant entre les états 1 et 2 :

$$\Delta S = nC_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

2.8.3 Transformation réversible isochore

Pour une transformation **isochore réversible** ($V = \text{cste}$) :

$$\delta Q_{\text{rev}} = nC_V dT$$

donc :

$$dS = nC_V \frac{dT}{T}$$

et après intégration :

$$\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

2.8.4 Transformation réversible adiabatique

Pour une transformation **adiabatique réversible** :

$$\delta Q_{\text{rev}} = 0$$

donc :

$$\Delta S = 0$$

Cela signifie que l'entropie du système reste constante : une transformation adiabatique réversible est dite **isentropique**.

Références Bibliographiques

1. Rachida OUARGLI-SAKER, THERMODYNALMIQUE, Cours et travaux dirigés de thermodynamique, Université des Sciences et de la Technologie D'Oran, 2015-2016.
2. Michel POLLICINO, THERMODYNALMIQUE, Nathan- Class prépa, lycée marcelin berthelot à saint maur des fossés, 2015-2016.
3. Harmel, M.. (2015). Dr. HARMEL Meriem Thermodynamique Classique.
4. C. COULON, S. LE BOITEUX et P. SEGONDS, THERMODYNALMIQUE PHYSIQUE Cours et exercices avec solutions Edition DUNOD
5. H.B. Callen, THERMODYNALMICS, Cours , Edition John Wiley and Sons, 1960
6. R. CLERAC, C. COULON, P. GOYER, S. LE BOITEUX et C. RIVENC, THERMODYNALMICS, Cours et travaux dirigés de thermodynamique, Université Bordeaux 1, 2003
7. O. PERROT, COURS DE THERMODYNALMIQUE I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2011.
8. C. LHUILLIER, J. ROUS, Introduction à la thermodynamique, Edition Dunod.