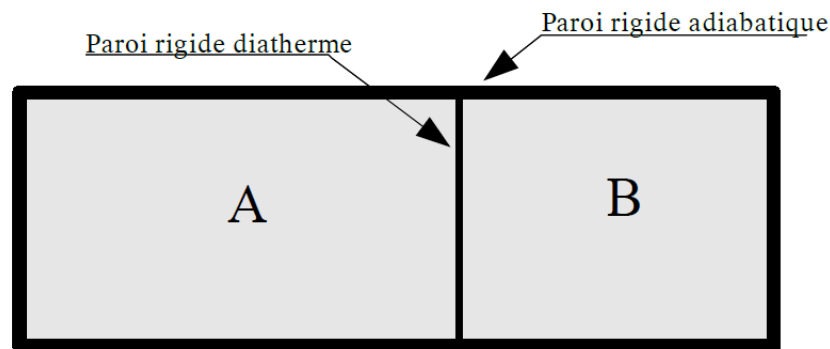


Chapitre 02 : Les principes de la thermodynamique

2.1. Principe ZERO de la thermodynamique (Equilibre thermique)

Supposons qu'à l'instant $t=0$, on crée un système isolé S constitué de deux sous-systèmes A et B , séparés par une paroi immobile, rigide et diatherme (A et B peuvent donc échanger de la chaleur, mais pas du travail). Supposons également qu'à l'instant initial, l'état de A soit différent de celui de B . 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.



Le principe zéro de la thermodynamique s'énonce comme suit :

Si deux systèmes thermodynamiques A et B sont chacun en équilibre thermique avec un troisième système C , alors A et B sont en équilibre thermique entre eux.

Le principe zéro de la thermodynamique est établi de façon empirique, c'est à dire qu'il est basé sur des observations expérimentales. Il montre qu'il existe nécessairement une variable d'état commune aux trois systèmes A , B et C . Par définition, on appelle cette variable d'état la température, laquelle possède par conséquent les propriétés suivantes (qui découlent directement du principe zéro) :

- tous les systèmes en équilibre thermique ont la même température ;
- les systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique ont des températures différentes.

La température est donc bien la variable caractérisant l'état thermique d'un système thermodynamique.

On peut définir plusieurs échelles de température, telles que l'échelle Celsius :

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$

2.2. Le 1^{er} principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de conservation d'énergie stipule que:

- L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système (c'est-à dire, ne se dégrade pas).
- L'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).
- L'énergie d'un système isolé reste constante ($\Delta U = 0$).
- L'énergie d'un système non isolé peut varier par suite d'échange d'énergie (Q, W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2): on dit que le système a subi une transformation.
- La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$.
- L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int dW + \int dQ = W + Q$$

Si la transformation est élémentaire

$$dU = dW + dQ$$

Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail) ».

La somme algébrique du travail (W) et de la chaleur (Q) échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation (ΔU) de son énergie interne.

- Cette variation est indépendante de la nature des transformations, c'est-à dire du chemin suivi par cette transformation.
- Cette variation ne dépend que de l'état initial (1) et de l'état final (2).
- En d'autres termes, l'énergie interne est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation.

2.2.1. La Chaleur (Q)

La chaleur est une forme d'énergie qui apparaît au cours d'une transformation thermodynamique entre deux corps de température différente. Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire. La chaleur s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.

La chaleur est positive si elle est reçue par le système et est négative si elle est cédée par le système au milieu extérieur.

L'unité de la chaleur est le Joule (J) ou le (Kcal). Tout comme pour le travail, la chaleur échangée par un système avec le milieu extérieur au cours d'une transformation dépend aussi du chemin suivi. Donc, elle n'est pas une fonction d'état.

Chaleur massique ou molaire d'un corps pur

La chaleur massique ou molaire, notée 'c', est définie comme étant l'énergie calorifique nécessaire à l'unité de masse (1g) ou à une mole d'un corps pur pour élever sa température de 1 degré. Son unité est le J/g.K, J/mol.K.

- Pour les corps purs à l'état gazeux on définit c_p et c_v tel que :

c_p : Chaleur massique à pression constante.

c_v : Chaleur massique à volume constant. ($c_p \neq c_v$).

- Cas des corps purs à l'état liquides ou solides :

$$c_p \approx c_v = c.$$

Capacité thermique (calorifique)

La capacité calorifique ou thermique, notée 'C', d'un corps pur est définie comme étant le produit de sa chaleur massique par sa masse ou chaleur molaire par le nombre de mole. Son unité J/K.

$$C = mc = nC$$

- Cas des corps purs à l'état gazeux : Pour les corps purs à l'état gazeux on définit :

C_p : Capacité calorifique à pression constante. Avec : $C_p = mc_p$ ou nC_p .

C_v : Capacité calorifique à volume constant. Avec : $C_v = mc_v$ ou nC_v

$$C_v \neq C_p$$

- Cas des corps purs à l'état liquides ou solides

$$C_p \approx C_v = C$$

On peut définir deux types de chaleurs distinctes :

a. Chaleur sensible avec changement de température

Dans ce cas, la quantité de chaleur échangée entre deux corps de température différente, est proportionnelle à l'écart de température ΔT et à la quantité de matière du corps (masse 'm' ou nombre de mole n).

✓ Pour une transformation infinitésimale :

$$dQ = mCdT \quad \text{ou} \quad dQ = nCdT$$

Où :

- m : La masse de la matière du système.
- n : Le nombre de moles du système.
- C : La capacité calorifique massique ou molaire de la matière exprimée respectivement en $[J. Kg^{-1}. K^{-1}]$ ou $[J. mol^{-1}. K^{-1}]$. Elle peut être à pression constante (C_p) ou à volume constant (C_v).

✓ Pour une transformation finie :

La chaleur Q échangée lors d'une transformation finie entre l'état (1) et l'état (2) est :

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 mCdT = mC \int_1^2 dT = mC(T_2 - T_1) = mC \Delta T$$

Si on considère que la capacité calorifique du système est indépendante de la température. Dans le cas contraire, $C = f(T)$ on aura :

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 mCdT = m \int_1^2 CdT$$

On remplace la formule de la capacité puis on fait l'intégrale complète.

b. Chaleur latente

Pour certaines transformations, le transfert d'une quantité de chaleur à un corps pur ne provoque pas d'élévation de température. Par exemple, le glace à 0°C passe à l'état d'eau liquide tout en restant à 0°C.

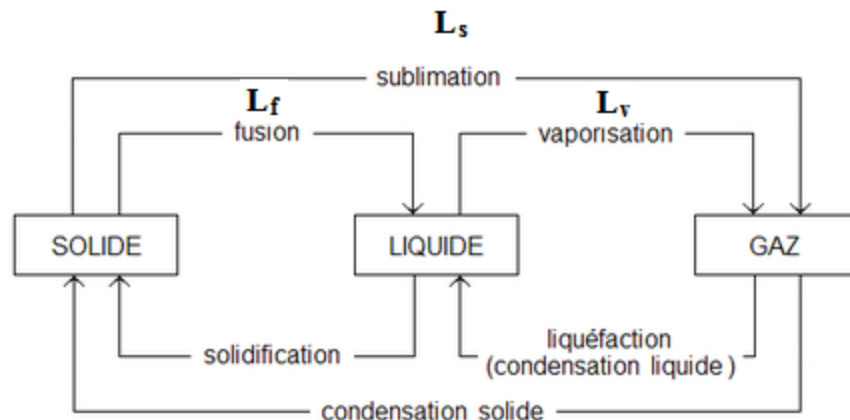
La chaleur mise en jeu par mole (ou masse) du corps pur considéré lors d'un changement d'état physique est, par définition, la chaleur latente notée L. Elle exprime la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur pour transformer, à pression et température constantes, l'état physique d'une mole du corps pur considéré.

$$Q = mL \quad \text{ou} \quad Q = nL$$

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.

Remarque : La chaleur que nécessite un changement de phase est très élevée par rapport aux chaleurs nécessaires pour élever les températures (chaleur sensible).



Différents types de transformations d'états physiques de

Calorimétrie

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les quantités de chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Le principe qui régit la calorimétrie est le principe de l'égalité des échanges de chaleur : quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée ($Q_1 > 0$) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ($Q_2 < 0$). Principe des transformations inverses : la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état 1 à un état 2 est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état 2 à l'état 1.

Par contact du mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur : à l'équilibre thermique, les deux corps ont alors la même température $T_m = T_{eq}$ (température d'équilibre du mélange). Cette température s'obtient à partir du bilan énergétique des deux systèmes.

Exemple : Si le système est adiabatiquement isolé du milieu extérieur on aura :

$$\sum Q = 0$$

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$Q = m_a C_a \int_{T_a}^{T_m} dT + m_b C_b \int_{T_b}^{T_m} dT = 0$$

$$Q = m_a C_a (T_m - T_a) + m_b C_b (T_m - T_b) = 0$$

$$T_m = T_{eq} = \frac{m_a C_a T_a + m_b C_b T_b}{m_a C_a + m_b C_b}$$

Exemple 1:

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

$$T_m = T_{eq} = \frac{m_a C_a T_a + m_b C_b T_b}{m_a C_a + m_b C_b} = \frac{mC(T_a + T_b)}{2mC} = \frac{T_a + T_b}{2} = \frac{20 + 60}{2} = 40^\circ\text{C}$$

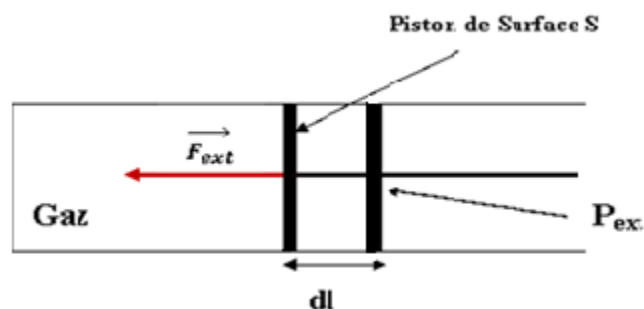
2.2.2. Le travail

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

- C'est une énergie exprimé en [J].
- 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),

On considère l'exemple classique d'un gaz dans un cylindre à piston mobile.



Lorsqu'on exerce une pression sur le piston, le gaz se rétrécit d'une distance dl . La force exercée sur le gaz est : $F = P_{ext} S$, le travail élémentaire de cette force au cours de ce déplacement vaut

$$\delta W = F_{ext} dl$$

Avec :

dl: Déplacement élémentaire de point d'application.

P_{ext} : Pression exercée sur le système (gaz).

On a :

$$F_{ext} = -P_{ext} \cdot S$$

On aura donc :

$$\delta W = -P_{ext} \cdot S \cdot dl$$

$$S \cdot dl = dV$$

Donc :

$$\delta W = -P_{ext} \cdot dV$$

- Lors d'une compression $dV < 0$, le gaz reçoit du travail, et $\delta W > 0$
- Lors d'une détente $dV > 0$, le gaz fournit du travail au milieu extérieur, et $\delta W < 0$.

Le travail W sera alors obtenu en intégrant la relation précédente. Le travail des forces de pression vaut :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

On distingue plusieurs types de transformation, où on peut à chaque fois calculer le travail reçu ou cédé par le système lors de ces évolutions :

a) Pour une transformation isobare ($P = \text{cste}$)

$$W_{12} = - \int_1^2 P \cdot dV = -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$$

b) Pour une transformation isotherme ($T = \text{cste}$)

$$W_{12} = - \int_1^2 P \cdot dV$$

$P \neq \text{constante}$; gaz parfait $PV = nRT$

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

$$W_{12} = - \int_1^2 nRT \cdot \frac{dV}{V} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{12} = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$$

On a

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Donc

$$W_{12} = nRT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

c) Pour une transformation isochore ($V = \text{cste}$)

Pas de variation de volume, donc $dV = 0$

$$W_{12} = - \int_1^2 P \cdot dV = 0$$

2.2.3. Energie interne (U)

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie pour ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, des molécules, ...etc. Ces particules à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire); dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz.

A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique E_{ci} pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielle E_{pi} pour chaque particule.

A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques E_{ci} et potentielles E_{pi} , de toutes les particules formant le système.

$$U = \sum_{i=1}^n E_{ci} + \sum_{i=1}^n E_{pi}$$

A l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

- C'est une énergie exprimée en Joule [J]
- Elle a une valeur bien définie.

- C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).

L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

$$\Delta U = Q + W$$

2.2.4. Enthalpie (H)

La plupart des transformations sont effectuées à pression constante et le plus souvent sous la pression atmosphérique. Le système peut alors échanger de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

Pour une transformation élémentaire : $dU = \delta Q + \delta W$

avec : δQ = chaleur échangée à P constante

$$\delta W = -P_{ext}dV = -PdV \quad \text{Puisque } P_{ext} = P$$

$$dU = \delta Q - P \cdot dV \Rightarrow \int dU = \int \delta Q - P \int_1^2 dV \Rightarrow \Delta U = Q - P(V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 = Q - PV_2 + PV_1 \Rightarrow Q = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1}$$

On définit une nouvelle fonction d'état, appelée l'enthalpie H, une fonction dépendant de l'état initial et de l'état final d'un système, et qui permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu dans une transformation thermodynamique, cette quantité est égale à la somme de l'énergie interne et du produit de la pression par le volume. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression.

$$H = U + PV$$

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

A pression constante (transformation isobare), la variation d'enthalpie ' ΔH ' est égale à la quantité de chaleur échangée, notée Q_P .

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

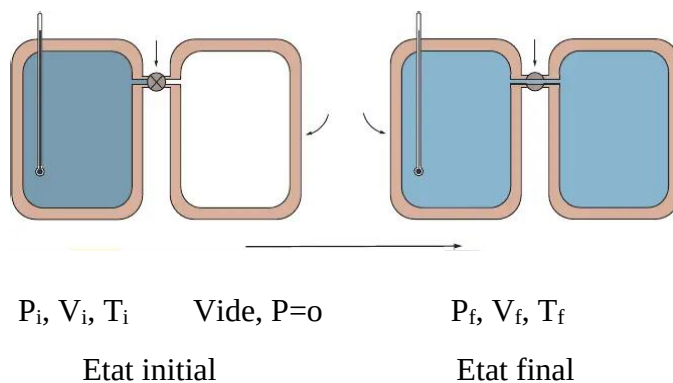
2.3. Deuxième principe de la thermodynamique

2.3.1. Transformations réversibles et irréversibles

Beaucoup de transformations thermodynamiques sont irréversibles, elles se déroulent dans un seul sens. Considérant maintenant les transformations suivantes :

- **Détente spontanée d'un gaz:** On considère deux systèmes, l'un contenant un gaz à une certaine pression P et l'autre est un système vide sans molécules avec $P=0$. Un robinet permet d'ouvrir entre les deux systèmes.

On ouvre le robinet, et sous l'effet de la différence de pression certaines molécules du système passent brusquement et de façon irréversible dans le compartiment vide. Cette transformation thermodynamique appelée détente spontanée et irréversible. La transformation inverse ne peut se produire spontanément ou naturellement sans intervention du milieu extérieur.



- **Transfert de chaleur entre les deux systèmes:**

On a deux systèmes, contenant un gaz de même volume de même pression mais leur température est différente. Les deux systèmes sont en contact par l'intermédiaire d'une paroi à travers laquelle il y a seulement échange d'énergie thermique (chaleur). Au bout d'un certain temps les deux températures sont égales. Cette transformation est irréversible, la chaleur passe du corps chaud vers le froid. En aucun cas la chaleur ne peut passer spontanément du froid vers le chaud.

Les transformations que nous avons citées sont spontanées ou encore naturelles. La transformation inverse n'est jamais observée sans l'intervention du milieu extérieur, alors que le premier principe n'exclut pas qu'un corps froid puisse céder de la chaleur à un corps chaud. Par conséquent, le premier principe ne nous permet pas de prévoir le sens de l'évolution. C'est pourquoi on introduit un deuxième principe appelé aussi principe d'évolution, à partir d'expériences thermodynamiques, qui permet de distinguer entre les transformations réversibles et les transformations irréversibles et de prévoir le sens d'évolution des systèmes. Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état appelée entropie (S).

2.3.2. Énoncé du second principe

Le second principe est apparu comme une nécessité pour expliquer en particulier les phénomènes irréversibles. Par exemple une goutte d'encre qui diffuse dans un verre d'eau ne redeviendra jamais goutte d'encre. L'origine physique des irréversibilités peut être variée :

- non uniformité des grandeurs intensives du système (diffusion (densité volumique), transfert thermique (gradient de température), déplacement de charges électriques vers les zones de faible potentiel,)
- Forces de frottement dont le travail se transforme en chaleur
- Réactions chimiques
- Etc...

Ces effets ne sont pas décrits par le premier principe, d'où la nécessité d'un second principe. Les premiers énoncés du second principe (Kelvin, Carnot) étaient basés sur des considérations technologiques (machines thermiques, cycles, etc). La formulation moderne de ce second principe introduit une nouvelle quantité, l'entropie :

a. Énoncé de Clausius

« La chaleur ne passe pas d'elle même d'un corps froid à un corps chaud ».

Ce passage ne peut se faire sans dépenser de l'énergie. Le postulat de Clausius n'est qu'une expression particulière du principe général de l'irréversibilité des transformations réelles. Les transformations réelles s'effectuent dans un sens bien déterminé et sont toujours irréversibles. En d'autres termes, un système isolé ayant subi une transformation spontanée ne peut plus revenir à son état initial.

b. Énoncé de Kelvin

Il est déduit de l'exemple expérimental suivant :

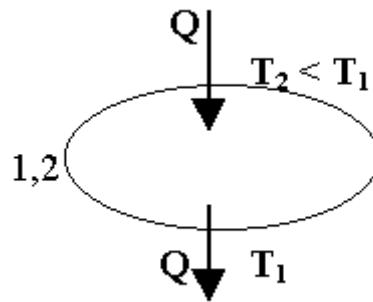
Une roue de voiture est progressivement freinée jusqu'à son arrêt avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante. Jamais on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remontant une pente.

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.

c. Énoncé mathématique

Compte tenu des deux postulats de Clausius et de Kelvin, imaginons un cycle de transformation au cours duquel :

- Une machine prélève de la chaleur Q à une source froide à la température $T_2 < T_1$ et la cède intégralement à une source chaude à la température T_1 .
- Comme $T_2 < T_1$, ce transfert de chaleur est impossible d'après l'énoncé de Clausius et ce cycle est donc irréversible dans la pratique.



Le bilan énergétique effectué sur cette machine s'écrit comme suit:

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1} > 0$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T_2} + \int_B^A \frac{dQ}{T_1} = \int_A^B \frac{dQ}{T_2} - \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$

$$\sum \frac{dQ}{T} > 0$$

Etant donné que le processus de transférer une quantité de chaleur d'une source froide et la céder intégralement à une autre source chaude est impossible selon Clausius, on déduit que pour un cycle réel d'une machine, il faut donc :

$$\sum \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Donc, on peut déduire que pour un cycle réversible :

$$\sum \frac{dQ}{T} = 0$$

Et pour un cycle irréversible :

$$\sum \frac{dQ}{T} < 0$$

2.3.3. Notion d'entropie

Second principe pour un système non isolé : il existe une quantité S appelée entropie, extensive et non conservative, telle que sa variation peut s'écrire pour un système quelconque, isolé ou pas, entre deux états d'équilibre :

$$\Delta S = S_{\text{échangé}} + S_{\text{créé}}$$

où $S_{\text{créé}}$ est l'entropie créée à l'intérieur du système et $S_{\text{échangé}}$ l'entropie échangée, transférée de l'extérieur vers l'intérieur.

Le terme échangé $S_{\text{échangé}}$ correspond au flux de chaleur entre une source extérieure à la température T et le système. T définit ici la température thermodynamique. Cette température est égale à celle du système extérieur si celui-ci joue le rôle de réservoir et impose sa température (car il est bien plus volumineux).

Par exemple un objet métallique placé dans une pièce à 20°C : l'air de la pièce joue le rôle de réservoir et impose 20°C au métal. Cette température peut changer pendant la transformation.

$$S_{\text{échangé}} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T}$$

$S_{\text{créé}}$ est la variation d'entropie interne : elle traduit la création d'entropie à l'intérieur du système. Elle ne dépend pas des échanges avec le milieu extérieur et ne varie qu'avec le degré d'irréversibilité de la transformation et le désordre qui s'ensuit à l'intérieur du système. On peut énoncer de façon équivalente l'inégalité de Clausius :

$$\Delta S \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T}$$

et il y a égalité si la transformation est réversible.

Pour un système isolé, le terme $S_{\text{échangé}}$ est nul, car il n'y a pas de flux de chaleur extérieur. Le terme $S_{\text{créé}}$ peut alors soit rester constant (transformation réversible) ou augmenter (transformation irréversible) mais ne peut pas diminuer. On peut alors énoncer une version simplifiée du second principe :

Second principe pour un système isolé : pour un système isolé en équilibre thermodynamique,

l'entropie S est maximale et $dS=0$. Pour des processus irréversibles, l'entropie croît c'est-à-dire $dS>0$. L'entropie d'un système isolée reste donc constante si l'évolution est réversible. Si l'évolution

est irréversible, l'entropie croît jusqu'à l'entropie maximale compatible avec les contraintes imposées par l'extérieur.

Sous forme élémentaire, le second principe s'écrit :

$$dS = \delta S_{\text{échangé}} + \delta S_{\text{créé}}$$

La différentielle de l'entropie est dS . La quantité $\delta S_{\text{créé}}$ n'est pas une différentielle mais une création d'entropie élémentaire. Il est important de respecter ces notations, car l'entropie créée et l'entropie échangée dépendent de la transformation, alors que la variation d'entropie ne dépend que des états d'équilibre initial et final.