

Chapitre I :

Rappels sur les Concepts de Base et les Trois Principes de la thermodynamique Partie I : Notions générales de thermodynamique

I.1.Introduction :

La thermodynamique chimique est la science qui étudie les propriétés énergétiques des systèmes simples, binaires et complexe (corps simples, des mélanges et des solutions...) .

Elle se propose d'évaluer les échanges d'énergie et de matière entre le milieu extérieur et les systèmes.

-Elle sert, par exemple à :

- prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre ;
- prévoir les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément
- permettre de juger la qualité de production dans un procédé industriel et des améliorations possibles ;
- Elle est également nécessaire pour le calcul d'avant-projet d'un nouveau dispositif industriel....

I.2.Notions fondamentales

I.2.1. Système

Le système est un ensemble de corps délimités dans l'espace par une surface fermée. Il est limité par une surface réelle ou imaginaire (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. Un système prend différents noms suivant la nature des échanges effectués avec le milieu extérieur (Figure 1.1).

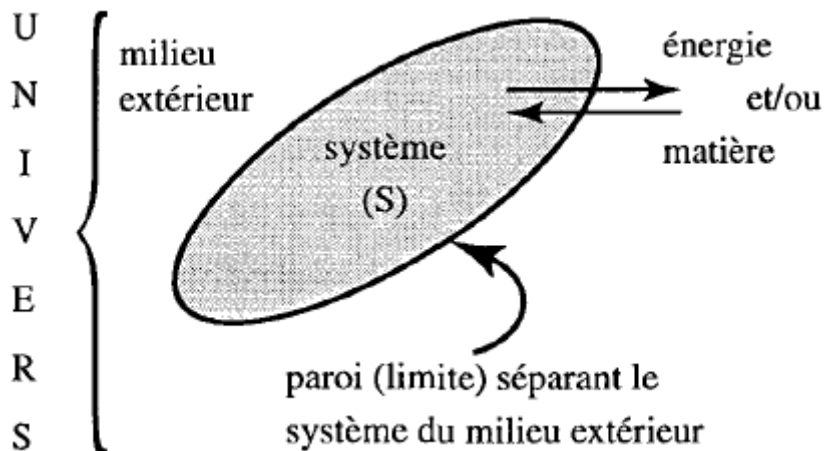


Figure 1.1. Système, Milieu extérieur et Univers

On distingue alors :

- Un système ouvert peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur. Exemple: un réacteur chimique ouvert à l'air, un feu de bois,
- Un système fermé peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur. Exemple : un circuit de refroidissement d'un réfrigérateur ou d'un moteur de voiture...
- Un système adiabatique ou thermiquement isolé : ne peut pas échanger d'énergie avec le milieu extérieur. En pratique, une isolation parfaite est impossible. Exemple : un vase de Dewar.....
- Un système isolé ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur.

Exemple: un réacteur de volume constant isolé thermiquement.

1.2.2.Phase d'un système

La phase est une portion de système à l'intérieur de laquelle les propriétés physico-chimiques demeurent constantes : une phase est caractérisée par sa composition et son état.

-Système homogène : une seule phase.

-Système hétérogène : plusieurs phases.

1.2.3. Nature d'échanges

On distingue trois types d'échanges :

- **échange mécanique** : dus à des forces de pression ($W...$) ou à d'autres forces comme les forces électromagnétique.
- **échanges thermique** : dus à des transferts de chaleur (variation de la température).
- **échanges chimiques** : dus à des transferts de matière variation de la masse (m_i), du nombre de moles(n_i) ou du potentiel chimique)

1.2.4. Convention de signe

On donne un signe algébrique à la quantité de matière ou d'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur afin de préciser le sens de l'échange. L'attribution de signe se réfère au système en utilisant la convention du banquier :

- 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.

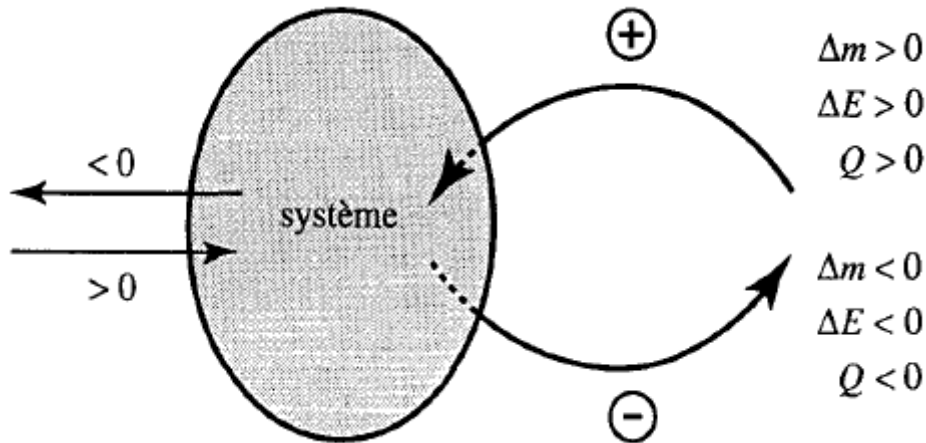
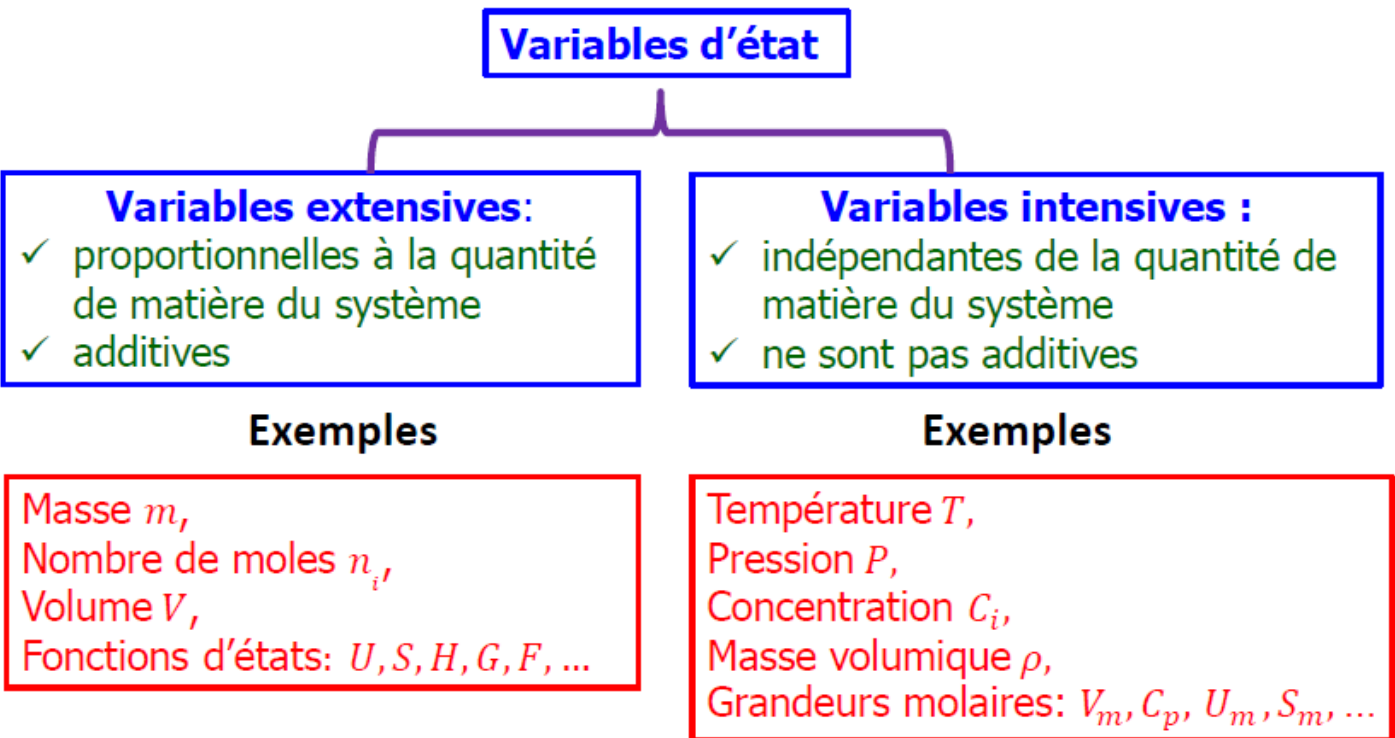


Figure 1.2. Convention de signe de la quantité de matière ou d'énergie entre le système et le milieu extérieur

1.2.5. Variables et les fonctions d'état



Thermodynamique2

- **Équations d'état** Certaines variables d'état peuvent être liées entre elles par une relation appelée équation d'état. Le système est alors défini par l'ensemble des variables d'état indépendantes. Les exemples les plus connus sont :

➤ L'équation d'état des gaz « parfaits » : $PV = n R T$

➤ L'équation d'état de Van Der Waals relative à n moles de gaz réels ou de fluides:

-Fonctions d'état

Toute fonction qui intervient dans la description de l'état thermodynamique du système. La différentielle d'une fonction d'état est une différentielle totale des variables d'état indépendantes.

La variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin choisi mais uniquement de l'état initial et de l'état final.

Ex : différentes fonctions d'état

U : énergie interne, H : enthalpie, F : énergie libre, G : enthalpie libre

I.2.6.Evolution d'un système

Un système thermodynamique peut évoluer entre deux états différents. Cette évolution peut s'effectuer d'une manière réversible (les trajets « aller » et « retour » coïncident) ou irréversibles. On définit des évolutions particulières de systèmes thermodynamiques. Parmi celles-ci on peut citer :

- **les transformations adiabatiques** : sans échange de chaleur avec le milieu extérieur
- **les transformations isobares** qui s'effectuent à pression constante
- **les transformations isochores** à volume constant
- **les transformations isothermes** s'effectuant à température constante

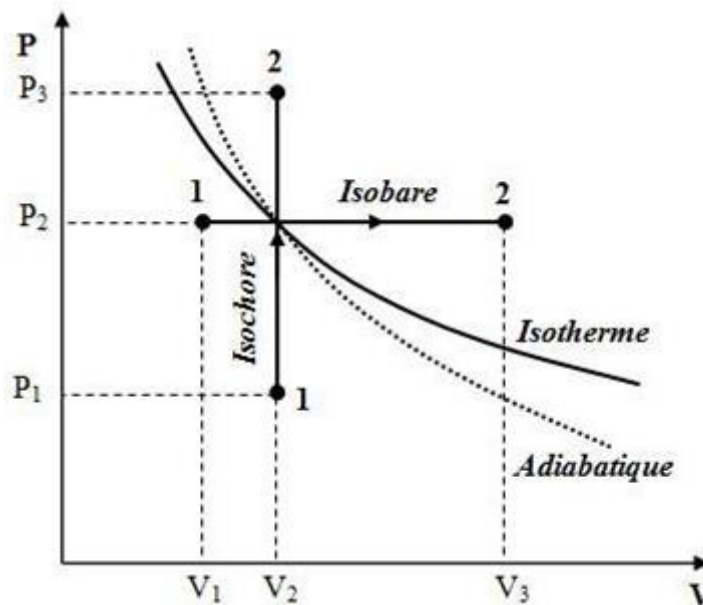


Figure I.3 : Les principales transformations thermodynamiques

➤ **Le cycle thermodynamique**

Thermodynamique2

Lorsqu'un système thermodynamique effectue un ensemble de transformations successives et revient à son état d'équilibre initial, cet ensemble de transformations est dit cycle thermodynamique, voir figure 1.4 c'est un cycle thermodynamique pour moteur à combustion interne.

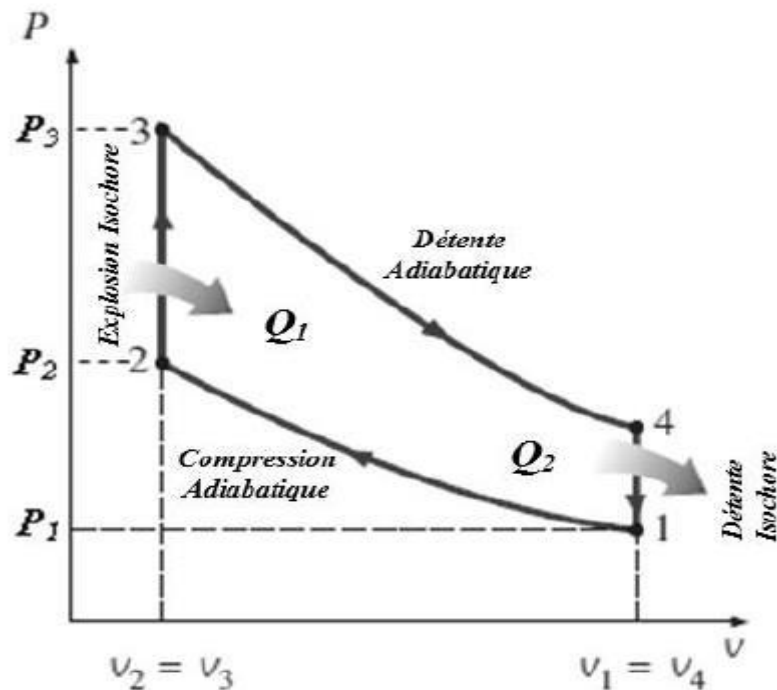


Figure I.4 : Exemple de cycle thermodynamique

I. 4. Energie, travail et chaleur

La chaleur et le travail sont les deux formes dont l'énergie peut être transférée d'un système vers le milieu extérieur et vice versa (Figure I.6). Une des découvertes les plus importantes de la thermodynamique était que le travail pourrait être converti en une quantité équivalente de chaleur et que la chaleur pourrait être transformée en travail.

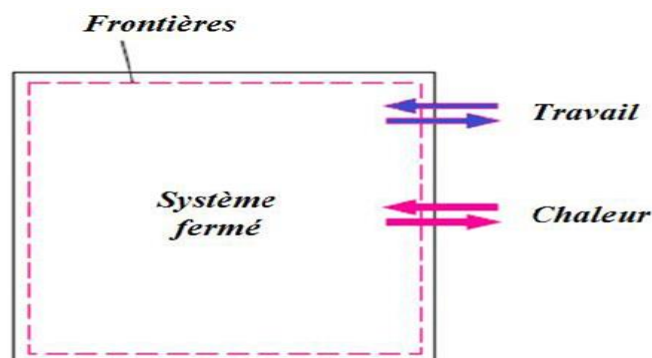


Figure I.6. Transfert d'énergie entre un système et le milieu extérieur

I. 4. 1. L'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 représentés par le symbole U . Au cours d'une transformation, la variation d'énergie interne ΔU est égale à l'énergie totale échangée avec l'extérieur.

$$\Delta U = Q + W$$

L'énergie interne n'est pas directement mesurable, elle 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, $\Delta U = 0$.

1. 4. 2. Le travail

Le travail est une forme d'énergie, c'est une énergie qui accompagne une transformation. il n'est pas une propriété d'un système. C'est un processus effectué par ou sur un système, mais un système ne contient pas de travail. Le travail est défini pour les systèmes mécaniques comme l'action d'une force extérieure sur un objet à travers une distance. Il est égal au produit de la force (F) fois le déplacement (d). En thermodynamique, il est important de faire la distinction entre le travail effectué par le système sur son milieu extérieur et le travail effectué sur le système par le milieu extérieur. C'est-à-dire, il y a un travail reçu par le système, tel est le cas pour faire tourner une turbine et ainsi produire de l'électricité dans une génératrice. Et il y a un travail fourni par le système, tel est le cas dans un moteur à combustion interne. Une valeur *positive* pour le travail indique que le travail est *reçu* par le système, par contre, une valeur *négative* indique que le travail est *fourni* par le système au milieu extérieur (Figure I.7) .

Dans l'étude des machines thermiques, c'est le travail des forces de pression qui nous intéresse :
Avec

$$\delta w = - P .dV$$

δW : travail mécanique élémentaire échangé avec l'extérieur (en joules : J)

P : pression extérieure (tenant compte de la pression environnante P_e (pression atmosphérique le plus souvent) et du module, F , de force mécanique extérieure appliquée normalement à la surface externe du piston) (en pascals : Pa)

dV : variation élémentaire de volume du système (en m^3)

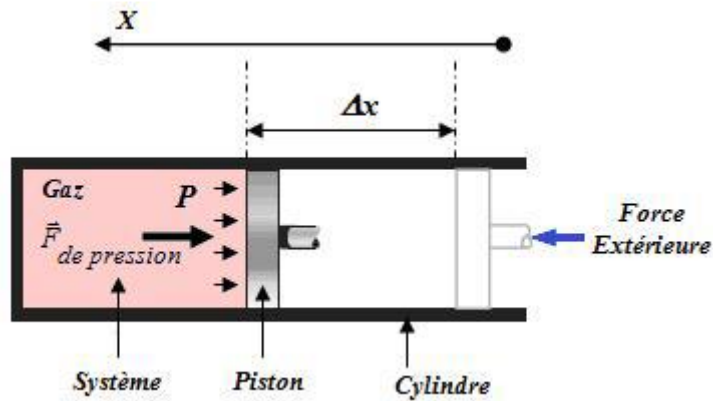


Figure I.7. Exemple de travail reçu par le système

I. 4. 3. La chaleur

Quand on place un récipient sur un feu (source de chaleur) la température de l'eau s'élève (Figure 1.8.). On dit que la source de chaleur a fourni de la chaleur à l'eau. Inversement, quand elle se refroidit, elle perd de la chaleur. La quantité d'énergie transmise à l'eau est appelée **la chaleur Q** , cette chaleur est donc une forme d'énergie tout comme le travail, La chaleur est définie comme la forme d'énergie qui est transférée entre deux systèmes (ou un système et le milieu extérieur) en raison d'un gradient de température. La quantité de chaleur transmise pendant une transformation entre deux états d'équilibre (états 1 et 2) est notée par Q_{12} . Elle est positive quand le système la **reçoit** et elle est négative quand le système la **perdre**. Elle est exprimée en $[J]$.

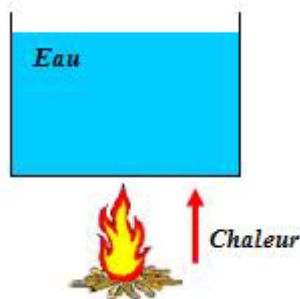


Figure I. 8. le système eau reçoit de la chaleur du milieu extérieur

A/ La chaleur sensible

La chaleur ajoutée ou enlevée à une substance (système) pour produire un changement de sa température est appelée **chaleur sensible**. Elle est donc proportionnelle à la masse du système et au gradient de température,

Thermodynamique2

d' où *pour une transformation infinitésimale* :

$$dQ = m \cdot C \cdot dT \quad \text{Ou} \quad dQ = n \cdot C \cdot dT$$

C : La capacité calorifique massique ou molaire de la matière exprimée respectivement en $[J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}]$ ou $[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$. Elle peut être à pression constante (C_p) ou à volume constant (C_v)

Où, C désigne la chaleur massique du matériau ou fluide exprimée en $[Jkg^{-1}K^{-1}]$

B/ La chaleur latente

C'est la quantité de chaleur ajoutée au ou retirée d'une substance pour produire un changement de phase. Lorsque la chaleur latente est ajoutée, aucun changement de température ne se produit. Il existe deux types de chaleur latente (Figure.I.9) :

1- La première est **la chaleur latente de fusion**. Il s'agit de la quantité de chaleur ajoutée ou retirée pour assurer le changement de phase entre le solide et le liquide.

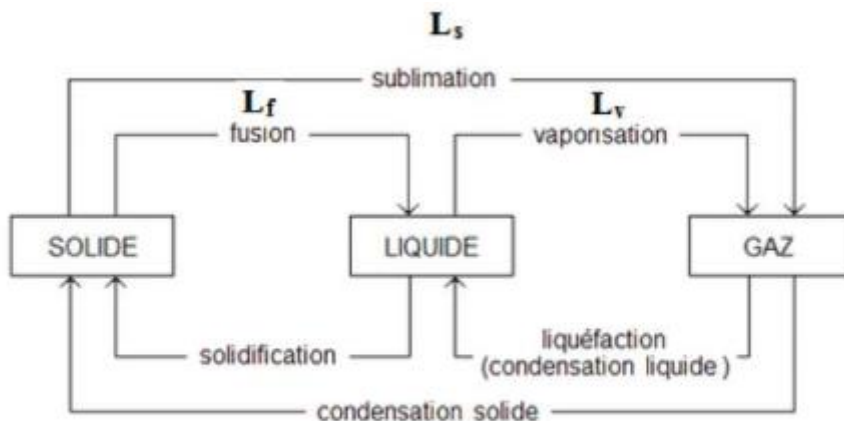
2- Le deuxième type de chaleur latente est la chaleur **latente de vaporisation**. C'est la quantité de chaleur ajoutée ou retirée pour assurer un changement de phase entre le liquide et la vapeur.

La chaleur latente de vaporisation est parfois appelée la chaleur **latente de condensation**.

La chaleur latente est donnée par la formule suivante :

$$Q = m \cdot L$$

Où :
 m : la masse de la substance considérée,
 L : la chaleur massique associée à un changement d'état, cette chaleur est soit libérée (état vapeur \Rightarrow état liquide) ou absorbée (état liquide \Rightarrow état vapeur).



Différents types de transformations d'états physiques de matière

I.5. Les gaz parfaits, semi imparfaits et les gaz réels

I.5.1. Les gaz parfaits

Le gaz parfait est un modèle simplifié des gaz. Ce modèle est construit sur les deux hypothèses suivantes:

- Les molécules sont considérées comme des points matériels. C'est-à-dire que l'on néglige leur volume propre devant le volume occupé par le gaz.
- On néglige toutes les interactions entre les molécules à l'exception des interactions qui ont lieu lors des chocs entre ces molécules

I.5.1.1. Les équations d'état des gaz parfaits

Tous les gaz à des pressions suffisamment basses et des températures élevées (faible densité) sont considérés des gaz parfaits et obéissent à trois lois : Boyle, Charles, et Gay-Lussac.

1° La loi de Boyle-Mariotte : le volume occupé par une certaine masse de gaz, maintenue à température constante ($T=C_{te}$), varie inversement avec la pression qu'elle subit, ou bien :

$$P_1V_1 = P_2V_2 = P_3V_3 = C^{te}$$

La valeur de la constante dépend de la nature du gaz.

2° La loi de Charles : la pression d'un gaz varie directement avec la température lorsque le volume est maintenu constant ($V=C_{te}$).

Echauffement ou refroidissement à volume constant ($V=C_{te}$) :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

3° La loi de Gay-Lussac :

Le volume d'un gaz varie directement avec la température lorsque la pression est maintenue constante ($P=C_{te}$), ou

- *Echauffement ou refroidissement à pression constante ($P=C_{te}$):*

Cela permet d'écrire :

$$V_1 = \frac{mrT_1}{P_1} = \frac{mrT_2}{P_2} = V_2$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

I.5.1.2. Equation d'état des gaz parfaits

En combinant les lois de Boyle-Mariotte et de Charles, la relation suivante est obtenue :

Thermodynamique2

$$\frac{PV}{T} = Cte$$

La constante dans l'équation précédente est dite constante universelle des gaz parfait est désignée par R, c'est une propriété liée à la masse molaire (M) en [kg/kmole] du gaz et la constante des gaz (r) suivant la formule :

$$R = \frac{r}{M} = 8.32 \left[\frac{J}{Mole.^\circ K} \right]$$

Avec : $r=Cp-Cv$ en [J/kg.K] dite relation de Mayer.

Ainsi l'équation des gaz parfaits devient :

$$P.V=R.T$$

Cette équation est dite aussi équation de Clapeyron, elle est valide pour une mole du gaz, pour n moles, elle devient :

$$P.V=n.R.T$$

I.5. 2. Gaz semi-parfaits

On distingue alors entre gaz parfait et semi-parfait, satisfaisant à l'équation :

$$P.V = n.R.T,$$

- pour un gaz parfait les chaleurs massiques (C_p et C_V) sont constantes.
- pour un gaz semi-parfait les chaleurs massiques est fonction de la température.

I.5. 3. Gaz réels

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 des corrections qui tiennent compte du volume des molécules du gaz par le terme (B) et des forces d'interaction par (a/V^2). Pour n mole du gaz, l'équation résultante est dite équation de Van der Waals.

$$\left(P + a \cdot \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - n.B) = n.RT$$

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

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

Thermodynamique2

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.

Partie II : Les trois principes de la thermodynamique

II.1. Le premier principe de la thermodynamique

L'énergie d'un système isolé se conserve. Elle ne peut être ni créée ni détruite (par contre elle se transforme). Pour des sous-systèmes de l'univers (seul système rigoureusement isolé), l'énergie est échangée sous forme de transfert thermique et de travail.

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état conservative, homogène à une énergie, appelée énergie interne et notée U , telle que

$$\Delta U = U_F - U_I = W + Q \quad (\text{Ou } dU = \delta Q + \delta W)$$

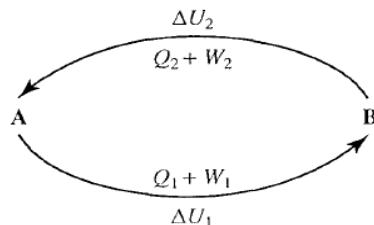
dU est une différentielle totale exacte et a une signification mathématique. Par contre δQ et δW et ne sont pas des différentielles totales exactes. Il s'agit uniquement de grandeurs physiques représentant respectivement les échanges élémentaires de travail et de chaleur mis en jeu lorsque varie de la quantité élémentaire dU .

II.1.1. Application du premier principe de la thermodynamique

II.1.1.1 Transformation cyclique

Au cours d'une transformation cyclique, le système revient à l'état initial.

$$\Delta U = U_A - U_A = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = (Q_1 + W_1) + (Q_2 + W_2) = 0 \Rightarrow (Q_1 + W_1) = -(Q_2 + W_2)$$



II.1.1.2 Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique, un système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu extérieur

Thermodynamique2

$$(\delta Q = 0) : \quad dU = \delta Q + \delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

Une telle évolution impose $\delta Q=0$, ce qui se traduit sur les variables par la relation : $PV^\gamma = cte$

Loi de Poisson (ou de Laplace) ou encore, faisant intervenir la loi d'état :

$$TV^{\gamma-1} = cte \quad \text{ou} \quad TP^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = cte$$

II.1.1.3 Transformation à volume constante

D'après le premier principe, une variation élémentaire dU de U s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{et} \quad \delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV = 0 \quad (\text{car} \quad V = cte)$$

La variation d'énergie interne se réduit donc à la quantité de chaleur échangée :

$$dU = \delta Q \quad \text{et} \quad \Delta U = Q_V$$

Dans ce cas, l'énergie thermique Q_V échangée à volume constant ne dépend que de l'état final et l'état initial du système étudié parce que sa variation est déterminée par celle d'une fonction d'état U .

II.1.1.4 Transformation à pression constante: l'Enthalpie, Fonction d'état

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 constant.

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV = -P \cdot dV \quad (P_{\text{ext}} = P = P \text{ atmosphérique})$$

$$\text{Donc :} \quad dU = \delta Q - P \cdot dV$$

Pour une évolution entre deux états 1 et 2 :

$$\text{Soit :} \quad Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1$$

$$\text{Avec :} \quad H_1 = U_1 + PV_1 \quad \text{et} \quad H_2 = U_2 + PV_2$$

La quantité de chaleur échangée sous pression constante est donc égale à la variation d'une nouvelle fonction, définie par :

$$H = U + PV$$

Thermodynamique2

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 une potentielle 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.

Nous pouvons alors écrire pour une transformation élémentaire :

$$Q_p = dH = dU + P(dV) = dU + PdV \quad \text{Car} \quad VdP = 0 \quad (p = \text{cte})$$

$$\text{Et pour une transformation finie : } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta U + P\Delta V$$

Cette relation est générale et peut être appliquée aux transformations réversibles comme aux transformations irréversibles.

II.1.2.Capacité Calorifique

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est aussi appelée chaleur massique ou chaleur spécifique. Elle est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'un système. C'est donc une grandeur intensive qui dépend de la masse du système étudié. Son unité en système international est le [J/Kg. K] si elle est massique ou bien [J/mol. K] si elle est molaire.

a) Pour une transformation isochore (V = cte)

$$dU = dQ \quad (dV = 0 \quad \text{donc} \quad dW = 0)$$

$$D'Ou \quad \Delta U = Q = mC_v\Delta T = Q_v$$

$$\text{Ce qui donne: } C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$$

C_v : Capacité calorifique à volume constant.

b) Pour une transformation isobare (P = cte)

$$dH = dQ \quad (dP = 0)$$

$$D'Ou \quad \Delta H = \Delta Q = mC_p\Delta T$$

$$\text{Ce qui donne: } C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$$

Thermodynamique2

C_p : Capacité calorifique à pression constante.

c) Relation entre C_p et C_v (relation de MAYER):

sachant que:

$$dH = dU + P(dV)$$

Et que :

$$dH = Q_p = n \cdot C_p dT \quad \text{Et} \quad dU = Q_v = n \cdot C_v dT$$

Donc on aura : $n \cdot C_p dT = n \cdot C_v dT + P(dV)$

Et: $PV = n R T$

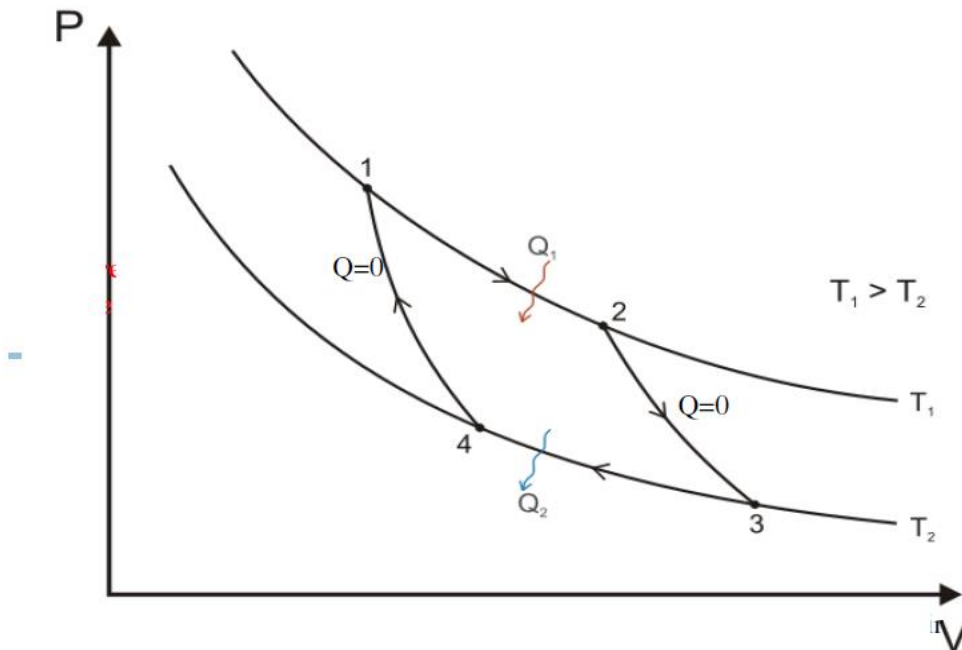
Donc $n \cdot C_p dT = n \cdot C_v dT + d(n R T) = n \cdot C_v dT + n R d(T)$

On aura la relation de MAYER: $C_p - C_v = R$

II.1.3. Le cycle de Carnot et le diagramme (P, V) de Clapeyron

Sadi Nicolas Carnot, en 1824, a énoncé dans ses “Réflexions sur la puissance motrice du feu”, en raisonnant notamment par l'absurde, des théories sur “la production de la puissance motrice... due non à une consommation du calorique mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid... La chaleur ne peut être Une cause du mouvement qu'en vertu des changements de volume ou de forme qu'elle fait subir aux corps”. Il a introduit la notion de réversibilité.

Ces théories ont été présentées en 1834 par Emile Clapeyron dans des diagrammes (**pression -volume**) Dessinés dans son “Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur”.



Thermodynamique2

1-2: Détente isotherme réversible (infiniment lente selon Carnot) à T₁:

Le gaz absorbe une quantité de chaleur Q₁ cédée par un réservoir (source chaude) à T₁; g. p. isotherme: ΔU=0;

$$W_{1-2} = -Q_1 = - \int_1^2 PdV = -n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln V_2/V_1$$

(W < 0 fourni par le système gaz)

2-3: Détente adiabatique réversible; le gaz est thermiquement isolé du réservoir. V₁ et T₁ jusqu'à T₂. Le système gaz fournit un travail et $P \cdot V^\gamma = cte$

3-4: Compression isotherme réversible à T₂; le gaz est en contact avec le réservoir froid;

Il fournit Q₂;

$$W_{3-4} = -Q_2 = - \int_3^4 PdV = -n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln V_4/V_3$$

(W > 0 reçu par le système gaz).

4-1: Compression adiabatique réversible

T ↑, V ↓, $P \cdot V^\gamma = cte$

II.2. deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique traduit l'effet du facteur de désordre pour une transformation spontanée. Ce principe affirme que tout système est caractérisé par une fonction d'état extensive appelée **entropie** et notée S.

Lors d'une transformation infinitésimale la variation d'entropie est la somme de l'entropie $dS_{\text{système}}$ est la somme de l'entropie dS irréversible (créée) dans le système et l'entropie échangée $dS_{\text{échangé}}$ entre ce système et le milieu extérieur :

$$dS_{\text{système}} = dS_{\text{créée}} + dS_{\text{échangé}}$$

$$dS_{\text{échangé}} = \frac{dQ_{\text{échangé}}}{T}$$

Avec $dS_{\text{échangé}}$: la quantité élémentaire de chaleur échangée $dQ_{\text{échangé}}$ par le système à la température T .

$dS_{\text{créée}}$: Entropie créée dans le système, il est toujours positive pour une transformation spontanée irréversible et nulle pour une transformation réversible :

• $dS_{\text{créée}}^{\text{irréversible}} > 0$ pour une transformation irréversible (spontanée)

• $dS_{\text{créée}}^{\text{réversible}} = 0$ pour une transformation réversible

II.2 .1.Conséquences :

Pour une transformation réversible :

$$dS_{\text{systeme}} - \frac{dQ_{\text{échangéé}}^{\text{réversible}}}{T} = dS_{\text{créés}}^{\text{réversible}} = 0$$

Donc :

$$dS_{\text{systeme}} = \frac{dQ_{\text{échangéé}}^{\text{réversible}}}{T}$$

Pour une transformation irréversible :

$$dS_{\text{systeme}} - \frac{dQ_{\text{échangéé}}^{\text{irréversible}}}{T} = dS_{\text{créés}}^{\text{irréversible}} > 0$$

Donc

$$dS_{\text{systeme}} > \frac{dQ_{\text{échangéé}}^{\text{irréversible}}}{T}$$

L'unité de l'entropie S est le $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Remarque :

Une transformation réversible (imaginaire, modèle, lente, idéale....) est une transformation théorique, constituée d'une suite continue d'état d'équilibre (au cours de laquelle le système doit toujours pouvoir revenir à l'état d'équilibre précédent par une variation infinitésimale d'une variable d'état). C'est donc une transformation réalisable dans les deux sens.

une transformation irréversible (naturelle, réelle, spontanée, rapide, brutale, brusque, ou rapide.....), sont des transformations pour lesquelles le passage du système de l'état initial à l'état final se fait en une (ou plusieurs) étape(s), mais sans retour à l'état initial.

II.2 .2. Signification physique de l'entropie :

L'entropie S mesure le désordre d'un système : plus le désordre d'un système augmente plus l'entropie croît. Pour une substance donnée, les particules sont plus ordonnées à l'état solide qu'à l'état liquide. Le désordre est maximal à l'état gazeux :

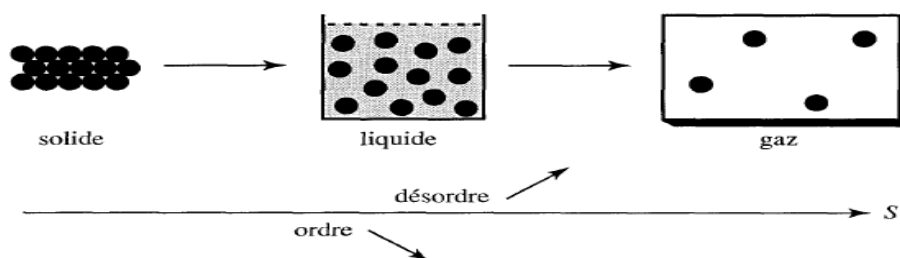
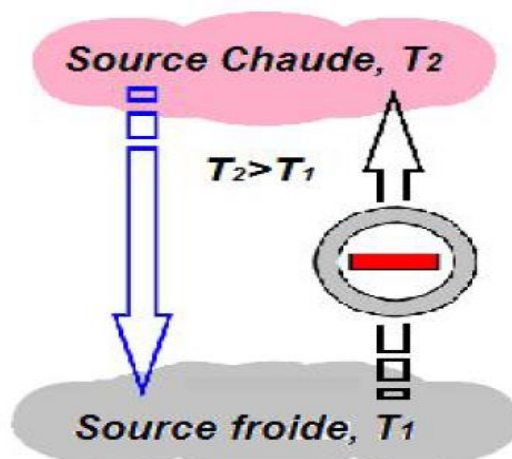


Fig. Etat physique de la matière et désordre

II.2.3 Les énoncés du deuxième principe :

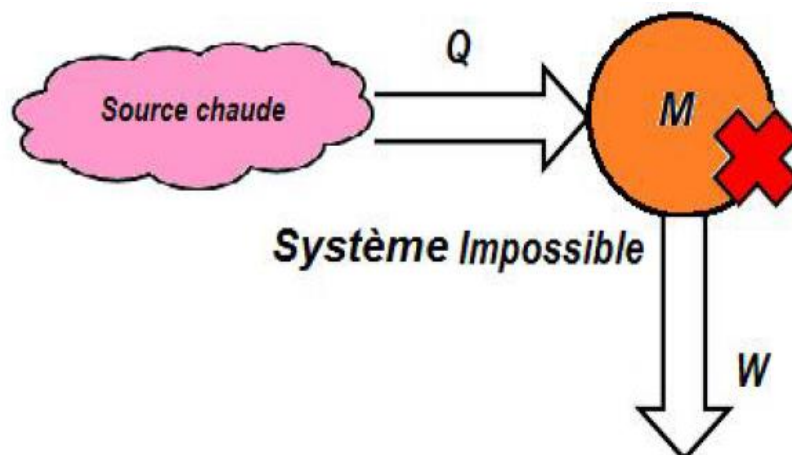
1) **Énoncé de Clausius**

La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid vers un corps chaud .



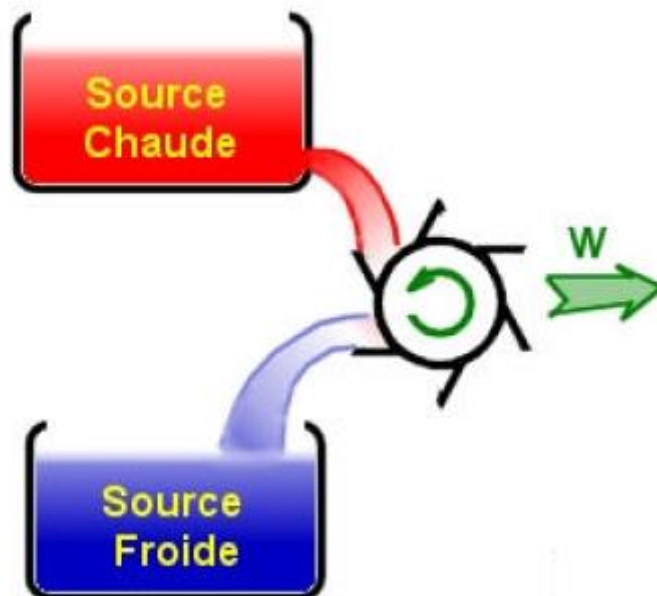
2) **Énoncé de Kelvin -Plank**

Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du Travail et fournir de la chaleur.



3). Enoncé de Carnot

Si une machine fournit du travail au cours d'un cycle, elle échange nécessairement de la chaleur avec 2 sources de températures différentes.



II.2. 4. Equation fondamentale de l'entropie :

L'équation d'état et l'énergie interne d'un système thermodynamique sont insuffisantes pour le caractériser à l'état d'équilibre. On définit donc une nouvelle fonction d'état extensive appelée entropie telle que :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Avec S exprimée en $J.K^{-1}$. Il découle de cette définition les identités thermodynamiques suivantes :

$$dH = dU + p.dV + V.dP$$

Thermodynamique2

$$\text{D'où } dH = T.dS + V.dP, \quad dU = T.dS - P.dV$$

D'où

$$\left[\frac{\partial H}{\partial S} \right]_P = T \quad \left[\frac{\partial H}{\partial P} \right]_S = V$$

❖ Conséquences de ces équations :

- Définitions thermodynamiques de la pression P et de la température T :

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \text{Et} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

- Cas particulier d'une transformation quasi statique :

$$\text{On a } dU = \delta W + \delta Q = -P.dV + \delta Q_{qs}$$

$$\text{Or } dU = T.dS - P.dV$$

D'où par identification

Dans le cas d'une transformation **quasi statique adiabatique**, on a : $dS = 0$.

On dit alors que la transformation est **isentropique**

II.2. 5. La notion d'entropie est liée à la notion de désordre

Un processus qui entraîne une distribution plus aléatoire des particules dans l'espace conduit à une augmentation du désordre et donc de l'entropie.

- Si $V \uparrow$ à T ct, les molécules se déplacent dans un volume plus grand, le désordre \uparrow et l'entropie $S \uparrow$.
- Si T \uparrow à P ct, l'agitation thermique \uparrow , le désordre \uparrow , $S \uparrow$.

Thermodynamique statistique: $S = k_B \cdot \ln \Omega$ relation de Boltzmann

Ω = le nombre d'états microscopiques qui correspondent à l'état macroscopique dont l'entropie est S.

k_B = constante de Boltzmann. $R = k_B \cdot N_A$, $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Un système isolé évolue spontanément vers l'état de probabilité maximale.

Thermodynamique classique: "Un système isolé évolue spontanément vers l'état d'entropie maximale."

II.2. 6. Expression de l'entropie associée d'un gaz parfait

-Expression de S en fonction de V et T :

On a $dU = C_V \cdot dT$ car le gaz est parfait

De plus, $dU = T \cdot dS - P \cdot dV$ D'où

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Avec $C_V = Cte$ par hypothèse.

Après intégration entre les états initiaux (1) et finals (2), il vient :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Remarque : l'entropie étant une fonction d'état, elle ne dépend pas de la transformation mais uniquement des états initial et final et donc, le calcul de ΔS sera toujours donné par cette expression pour un gaz parfait.

-Expression de S en fonction de P et T :

$$dH = C_p dT = T \cdot dS + V \cdot dP \quad d'où \quad dS = C_p \frac{dT}{T} - n \cdot R \cdot \frac{dP}{P}$$

Il vient, après intégration entre les états initial et final (avec $C_V = cte$) :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - n \cdot R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

-Expression de S en fonction de V et T :

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P}$$

$$C_p - C_V = n \cdot R$$

Alors:
$$dS = C_V \frac{dT}{T} + (C_p - C_V) \frac{dV}{V}$$

$$dS = c_p \frac{dV}{V} + (c_p - c_v) \frac{dV}{V}$$

pour un gaz parfait $\frac{dp}{p} = \left(\frac{dT}{T} - \frac{dV}{V} \right)$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_p \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

* **Cas particuliers :**

- Transformation isobare : $\Delta S = c_p \ln T_2 / T_1$
- Transformation isochore : $\Delta S = c_v \ln(T_2 / T_1) = c_v \ln(P_2 / P_1)$
- Transformation isotherme : $\Delta S = nR \ln(V_2 / V_1) = nR \ln(P_1 / P_2)$
- Transformation adiabatique rev. : $\Delta S = 0$

II.3. Troisième principe de la thermodynamique entropie Absolue

En 1906, Nernst proposa une origine pour l'entropie:

A la température du zéro absolu ($T= 0 \text{ K}$), l'entropie de tout corps pur sous forme d'un cristal parfait est nulle
 $S_0 (0 \text{ K} ; \text{ Corps pur}) = 0 \text{ J}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$