

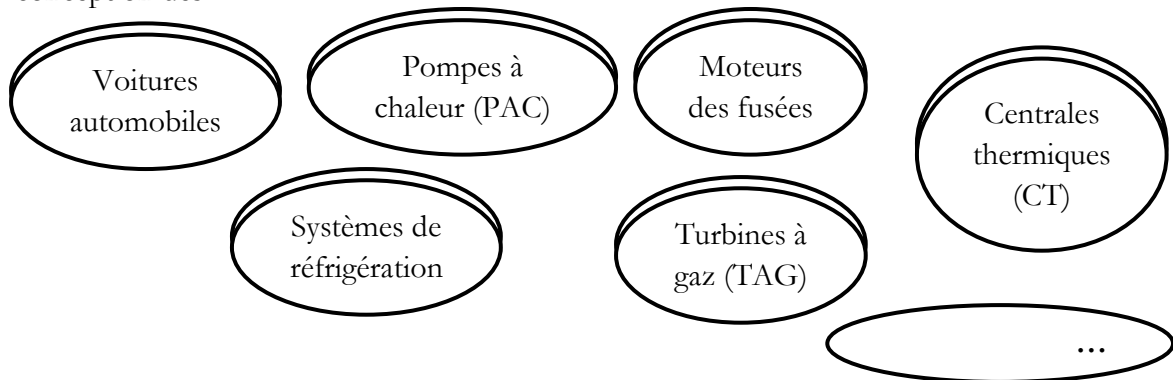
## Chapitre 1 : Rappels

---

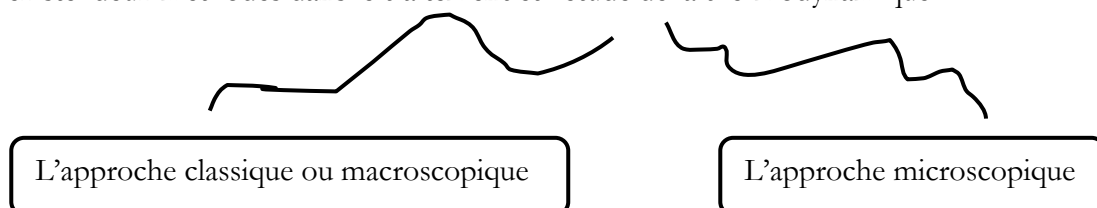
### 1. Introduction : Objet et méthode de la thermodynamique

En Grec :                      Thermo --- dynamis  
    ↓                      ↓  
    Chaleur           Force

- La **thermodynamique** est une branche de la physique et des sciences de l'ingénieur. Elle est aussi l'une des branches les plus importantes. C'est une science utilisée pour expliquer comment la plupart des choses fonctionnent et pourquoi d'autres ne fonctionnent pas de la façon désirée ou ne fonctionnent pas du tout.
- La **thermodynamique** joue un rôle important dans les sciences de l'ingénieur pour la conception des :



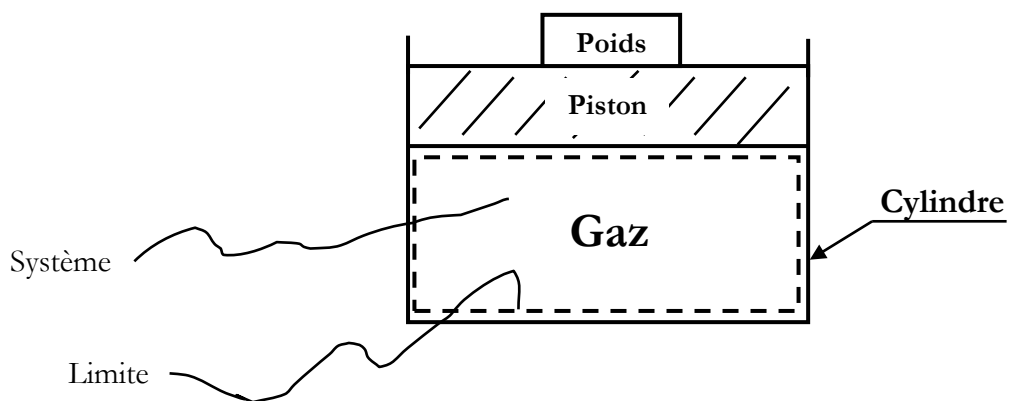
- **Elle** se base sur les notions d'**énergie** et d'**entropie**.
- Le concept ou idée d'énergie est le point de départ de cette science et des études techniques de l'ingénieur.
- La première loi de la thermodynamique stipule que l'énergie est conservée (c'est-à-dire que l'énergie ne se crée pas mais se transforme).
- Le deuxième concept de la thermodynamique est l'entropie qui fournit un moyen pour déterminer si un processus est possible ou non. Les processus qui produisent l'entropie sont des processus possibles, ceux qui la détruisent sont impossibles !  
 Cette idée est la base de la deuxième loi de la thermodynamique ; c'est aussi la base des calculs dans les études et analyses techniques. Par exemple, il est possible de calculer le maximum d'énergie utile que peut fournir une centrale thermique (CT) ou la quantité minimum d'énergie qu'on doit fournir pour réaliser ou obtenir objectif.
- La **thermodynamique** a souvent été considérée comme un sujet difficile !
- Il existe deux méthodes dans le traitement et l'étude de la thermodynamique :



Approche macroscopique	Approche microscopique
<p>Elle est mathématiquement simple mais ignore le fait que la matière est constituée de molécules.</p> <p>C'est une approche qui concerne l'étude des systèmes et leur comportement général.</p> <p>Pour la plupart des applications, la thermodynamique classique est celle qui est utilisée pour l'analyse de la conception des problèmes.</p>	<p>Connue aussi comme une approche statistique, elle concerne directement la structure de la matière (molécules, atomes).</p> <p>Le but de la thermodynamique statistique est de déterminer le comportement moyen des particules qui forment le système en question.</p>

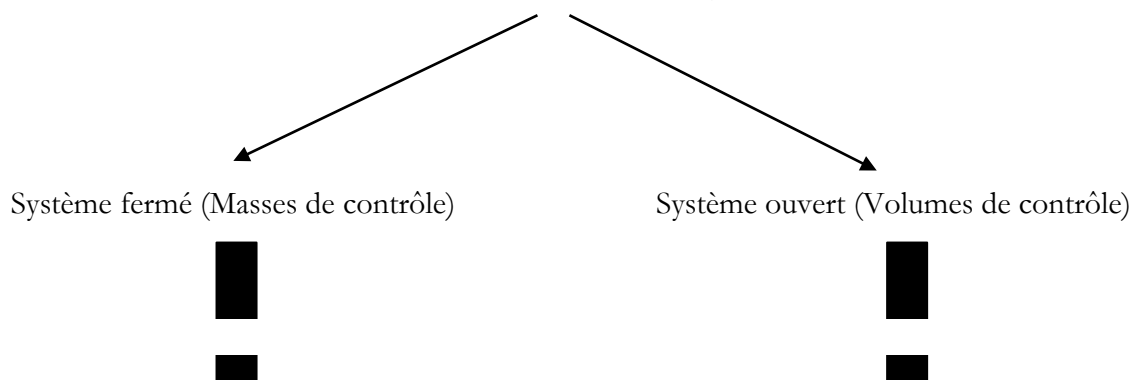
## 2. Systèmes thermodynamiques

- En thermodynamique, **un système** est l'objet qu'on veut étudier ; par exemple : il peut être un simple corps ou une raffinerie complète.
- Tout ce qui est externe au système est appelé **environnement (milieu extérieur)**.
- Le système se distingue de son environnement à une **limite (frontière)**.



### Exemple d'un système : Gaz dans un ensemble Piston - Cylindre)

- Il y a deux types principaux de systèmes thermodynamiques :





Un **système fermé** contient toujours la même matière, il ne peut pas y avoir de transfert de masse (matière) à travers sa limite.

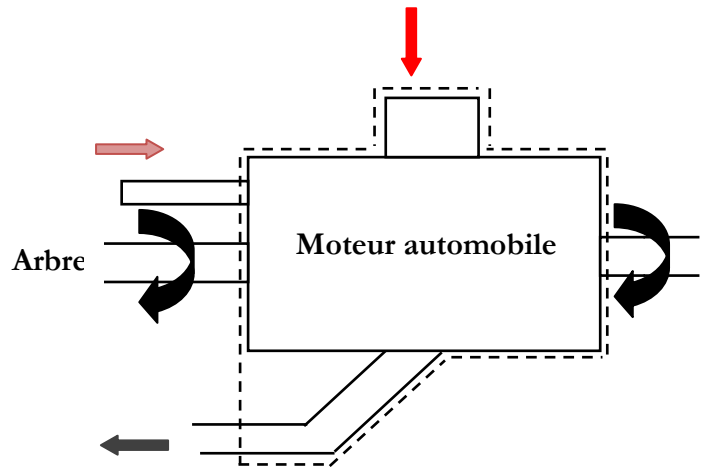
Le cas spécial d'un tel système qui n'a aucune interaction avec son environnement est dit **système isolé**.

Si on place le cylindre de l'exemple précédent sur une flamme alors il y aura une expansion du gaz et donc élévation du piston. Il n'y a pas d'écoulement de masse (matière) à travers la limite du système.

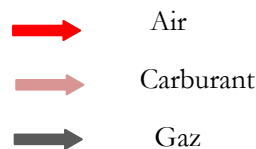


Dans les **systèmes ouverts** tels que les turbines et les moteurs automobiles, l'écoulement de masses peut avoir lieu à travers le système.

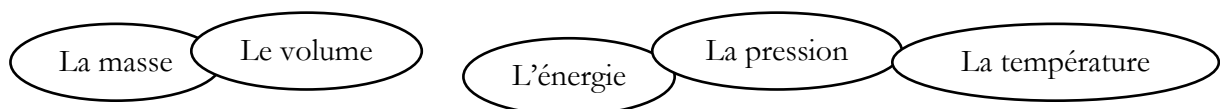
Dans l'exemple ci-dessous, l'air, le carburant et le gaz d'échappement traversent la limite !



#### Exemple de système volumes de contrôle



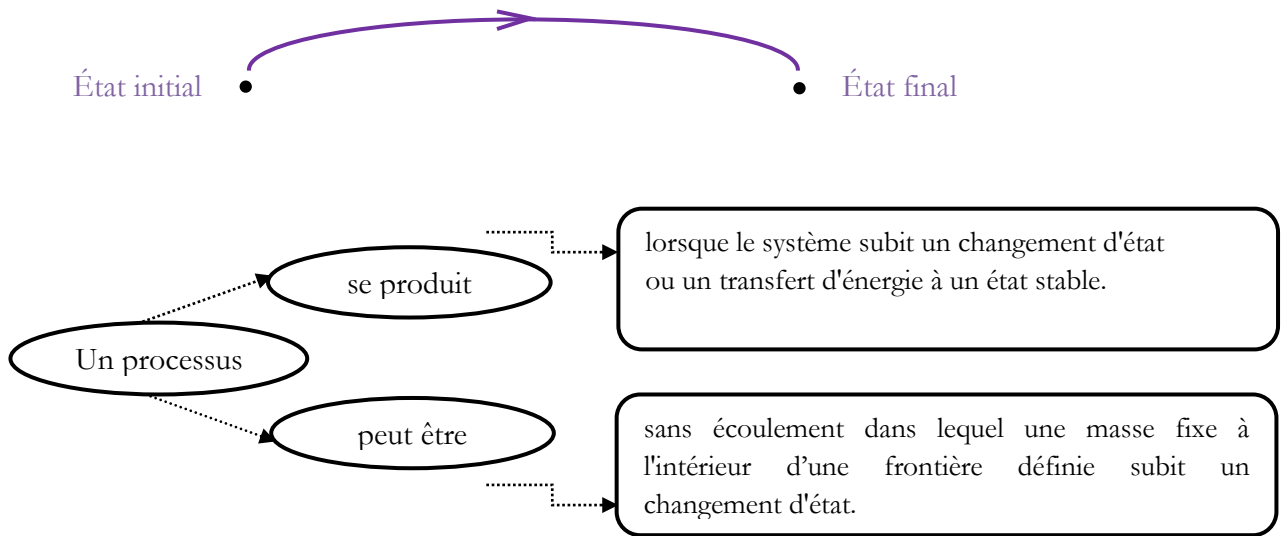
- Afin de décrire un **système thermodynamique** et son comportement, il est nécessaire de connaître ses **propriétés**. En outre, il faut connaître les relations de ces propriétés !
- Les propriétés d'un système sont des caractéristiques macroscopiques telles que :



- On peut attribuer à ces paramètres une valeur numérique à un temps donné sans connaître l'historique du système.
- La thermodynamique traite aussi des quantités qui ne sont pas des propriétés du système telles que le **débit** et les **transferts d'énergie** par le **travail** et la **chaleur**.
- Le terme **état** signifie la condition du système comme décrit par ses paramètres. Un état est spécifié ou connu quand des valeurs sont assignées à un ensemble de propriétés. Si une des

propriétés change alors l'état du système change, et on dit que le système a connu une **transformation** ou un **processus**.

- Un **processus** est donc une **transformation** d'un état à un autre.



- Un **système thermodynamique** est en **état stationnaire** si aucune de ses propriétés ne varie avec le temps (t).

$$T_1, P_1, V_1$$

À  $t = \theta_1$

$$T_2, P_2, V_2$$

À  $t = \theta_2$

$$T_3, P_3, V_3$$

À  $t = \theta_3$

$$\theta_1 \neq \theta_2 \neq \theta_3$$

$$T_1 = T_2 = T_3 = \text{Cte}$$

$$P_1 = P_2 = P_3 = \text{Cte}$$

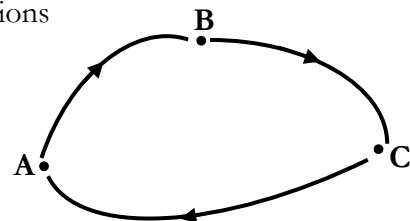
$$V_1 = V_2 = V_3 = \text{Cte}$$

- Un **cycle thermodynamique** est une série de transformations qui commencent et finissent au même état.

A, B et C désignent les différents états.

AB, BC et CA désignent les transformations.

ABCA est le cycle thermodynamique.

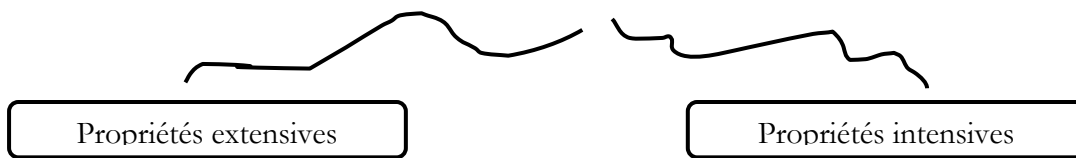


Tout **processus** ou **série de processus** dont les états finaux sont identiques est appelé cycle.

- Quand un **système thermodynamique** change d'un état à un autre, le changement de valeur d'une propriété est déterminé principalement par les deux états : initial et final.

➡ La variation d'une propriété est indépendante du processus entre deux états.

- Les **propriétés thermodynamiques** peuvent être classées en deux catégories :



### Propriétés extensives

Une **propriété** est **extensive** si sa valeur, pour un système, est égale à la somme de ses valeurs pour les parties qui forment le système.

Exemples : Quantité de matière ( $n$ ), Masse ( $M$ ), Longueur ( $l$ ), Surface ( $S$ ), Volume ( $V$ ), Énergie ( $E$ ), Entropie ( $S$ ), Force ( $F$ ), Puissance ( $P$ ).

Les **propriétés extensives** sont définies pour le système dans sa globalité, elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système.

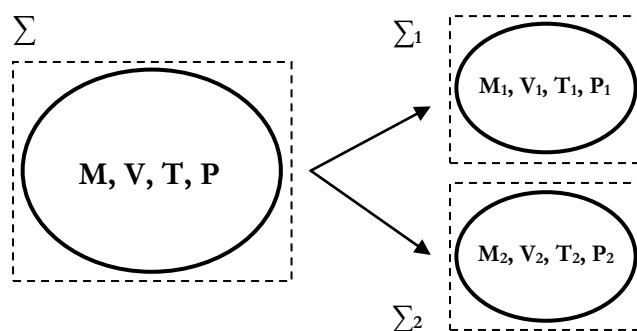
### Propriétés intensives

Une **propriété intensive** n'est pas additive dans le sens considéré pour une propriété est extensive.

Exemples : Température ( $T$ ), Pression ( $P$ ), Masse volumique ( $\rho$ ), Vitesse ( $v$ ), Accélération ( $\gamma$ ), Concentration molaire ( $C_m$ ), Chaleur spécifique ( $c$ ).

Les **propriétés intensives** sont définies localement en chaque point du système, elles sont indépendantes de la quantité de matière du système.

Soit un système  $\Sigma$  que l'on divise en deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ .



On a :

$$M = M_1 + M_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$T = T_1 = T_2$$

$$P = P_1 = P_2$$

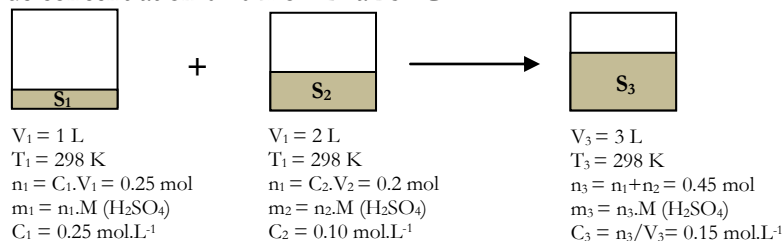
Alors :

**M** et **V** sont **extensifs**

**T** et **P** sont **intensifs**

Exemple :

Soit 1 L d'une solution de  $H_2SO_4$  de concentration  $0.25 \text{ mol. L}^{-1}$  à  $25^\circ C$ , que l'on ajoute à 2 L d'une solution  $H_2SO_4$  de concentration  $0.10 \text{ mol. L}^{-1}$  à  $25^\circ C$ .




Le système  $S_3$  est obtenu par la réunion de  $S_1$  et  $S_2$ . On constate que le volume  $V_3$  est la somme des deux volumes  $V_1$  et  $V_2$  et que la masse  $m_3$  est la somme des deux masses  $m_1$  et  $m_2$ . Par contre la température reste invariable. Quant à la concentration  $C_3$ , elle change mais prend une valeur différente de la somme ( $C_1 + C_2$ ).

(Ref : M. Oturan & M. Robert, 'Thermodynamique chimique' (1997) - Presses Universitaires de Grenoble)

- Le terme **phase** est relatif à une quantité de matière homogène par sa composition chimique et sa structure physique. L'homogénéité dans la structure physique signifie que toute la matière est solide ou liquide ou vapeur (gazeuse).
- Autrement dit : Une **phase** est une partie d'un système dans laquelle les grandeurs macroscopiques intensives sont des fonctions continues des variables d'espace.
- Un **système** est **homogène** lorsque ces grandeurs y sont uniformes.
- Un **système monophasé** est constitué d'une seule phase.
- Un **système** peut contenir **plusieurs phases** (deux phases ou plus) : il s'agit d'un système dit **hétérogène**. Par exemple : un système de vapeur d'eau et d'eau liquide contient deux phases.
- Une **substance pure** (voir chapitre 2) est celle qui est uniforme et invariable dans sa composition chimique. Une telle substance peut exister en plusieurs phases mais sa composition chimique doit rester la même dans chaque phase.

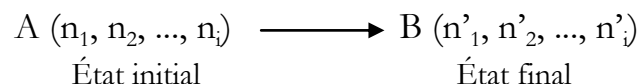
Par exemple : si l'eau liquide et la vapeur d'eau forment un système à deux phases alors le système est-il une substance pure ou non ? La réponse est sans doute : Oui !



Autre exemple : un système formé d'air est une substance pure mais si une phase liquide se forme par refroidissement\* de l'air alors le liquide aura une composition chimique différente de celle de l'air  le système n'est pas une substance pure !



- Un **système chimique** est un ensemble de  $n$  constituants (substances) chimiques qui peut évoluer par une ou plusieurs réactions chimiques.
- Une réaction chimique est une transformation qui conduit le système chimique considéré d'un état initial à un état final et au cours de laquelle un ensemble de substances prises dans des conditions données est transformé en un ensemble de substances de composition chimique différente :



- La réaction chimique traduit donc, à un niveau macroscopique, le chemin réactionnel au cours duquel la composition du système initial est modifiée par réarrangement atomique au sein de la matière avec rupture et création de liaisons chimiques. La quantité de certains constituants diminue et celle d'autres augmente. Ceux dont la quantité augmente sont appelés produits et ceux dont la quantité diminue sont appelés réactifs.

(Ref : M. Oturan & M. Robert, 'Thermodynamique chimique' (1997) - Presses Universitaires de Grenoble)

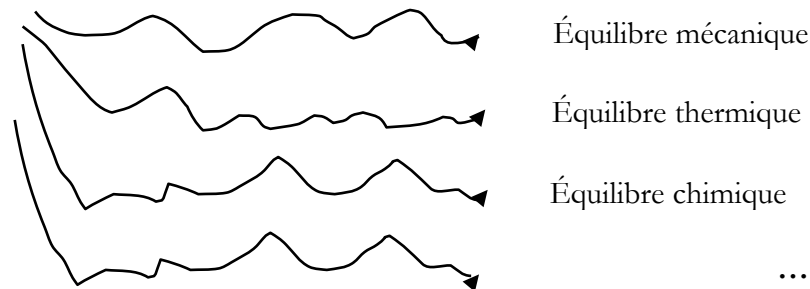
\* On en reviendra en détail, pendant le cours de la matière 'Procédés cryogéniques' du S2 de la troisième année Génie des Procédés, l'année prochaine inchaALLAH.

- La **thermodynamique classique** (Voir page 2 de ce chapitre 1) considère principalement les états d'équilibre et les transformations d'un état d'équilibre à un autre.

➡ Le concept d'équilibre est fondamental !

- Une **transformation quasistatique** est celle où la rupture d'équilibre est infinitésimale (très petite). Tous les états par lesquels le système passe dans une telle transformation sont considérés comme des états d'équilibre.

- En thermodynamique, l'équilibre est un ensemble d'équilibres qui sont satisfaits simultanément :



Un **système est en équilibre thermodynamique** si la température et la pression en tous points sont identiques ; il ne devrait pas y avoir de gradient de vitesse ; l'équilibre chimique est également nécessaire.

Les systèmes en équilibre de température et de pression mais pas en équilibre chimique sont parfois dits en conditions d'**équilibre métastable**.

Ce n'est que dans des conditions d'équilibre thermodynamique que les propriétés d'un système peuvent être fixées !

(Ref : R.K. Rajput, "Engineering Thermodynamics" 3<sup>rd</sup> Edition (2007) - SI Units Version, ISBN: 978-0-7637-8272-63678 - LAXMI Publications (P) LTD)

**Équilibre thermique** : La température du système ne change pas avec le temps et possède la même valeur en tout point du système.

**Équilibre mécanique** : Il n'y a pas de forces déséquilibrées à l'intérieur du système ou entre environnements. La pression dans le système est la même en tout point et ne change pas dans le temps.

**Équilibre chimique** : Aucune réaction chimique n'a lieu dans le système et la composition chimique qui, est la même dans tout le système, ne varie pas avec le temps.

(Ref : R.K. Rajput, "Engineering Thermodynamics" 3<sup>rd</sup> Edition (2007) - SI Units Version, ISBN: 978-0-7637-8272-63678 - LAXMI Publications (P) LTD)

- Pour voir si un système est en équilibre thermodynamique, il faut :
  - ➡ Isoler le système de son environnement
  - ➡ Surveiller les transformations qui peuvent être observées dans les propriétés

Si pas de changement alors le système est en état équilibre !

### 3. Transformations thermodynamiques

- Si un système à l'état 1 à temps  $\Theta_1$  passe à l'état 2 au temps  $\Theta_2$ , on dit qu'il a subi une transformation thermodynamique. Celle-ci caractérise l'instabilité de l'état initial du système concerné.

(Ref : M. Oturan & M. Robert, "Thermodynamique chimique" (1997) - Presses Universitaires de Grenoble)

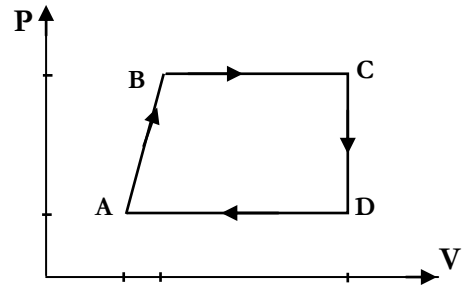
- Les **processus** (transformations) **thermodynamiques**, les **chemins** et le **cycle thermodynamique** lui-même sont souvent représentés sur un **diagramme P-V** (**diagramme de Clapeyron**) comme suit :

Les chemins sont : **A-B** ; **B-C** ; **C-D** et **D-A**.

**C-D** est un processus **isochore**  
(Transformation à volume constant).

**B-C** et **D-A** sont deux processus **isobares**  
(Transformations à pression constante).

Le cycle thermodynamique est : **A-B-C-D-A**.

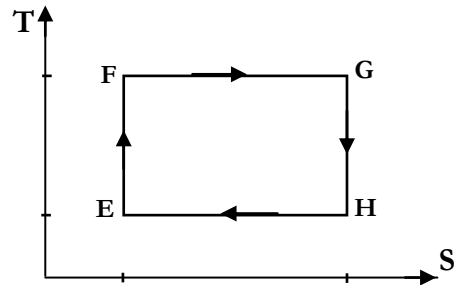


ou encore, sur un **diagramme T-S** comme suit :

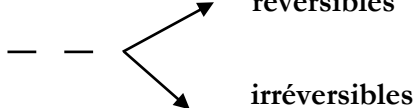
**E-F** et **G-H** sont deux processus **isentropiques**  
(Transformations à entropie constante).

**F-G** et **H-E** sont deux processus **isothermes**  
(Transformations à température constante).

Le cycle thermodynamique est : **E-F-G-H-E**.



- Les **transformations réelles**, où il y a des effets de non équilibre, ne peuvent jamais être des **transformations quasistatiques (idéales)** ; cependant il est possible de développer des modèles thermodynamiques simples des transformations réelles tout en utilisant le concept des transformations quasistatiques.

Ceci nous amène à considérer les transformations 

**Les transformations réelles sont irréversibles !**

**Une transformation réversible = Succession d'états d'équilibre**



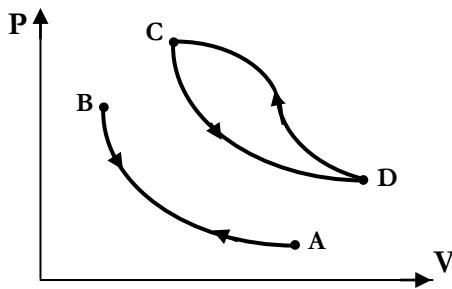
**elle coïncide avec la transformation quasistatique !**

- **L'irréversibilité** = caractéristique du système qui interdit au système de retracer le même chemin lors de l'inversion des facteurs provoquant le changement d'état. Ainsi, les systèmes irréversibles sont ceux qui ne maintiennent pas l'équilibre lors de l'occurrence d'un processus. Divers facteurs responsables de la non-réalisation de l'équilibre sont généralement les raisons de l'irréversibilité. La présence de frottements, d'effets dissipatifs, etc. a été identifiée comme quelques-unes des principales raisons de l'irréversibilité.

(Ref : Onkar Singh, "Applied Thermodynamics" 3<sup>rd</sup> Edition (2009), ISBN (13) : 978-81-224-2916-9-  
New Age International (P) Ltd., Publishers)



Enfin, les processus réversibles et irréversibles peuvent être représentés sur un Clapeyron, comme suit :



**A-B et B-A** : Processus réversible  
(en suivant des états d'équilibre)

**C-D et D-C** : Processus irréversible  
(en suivant des états de non équilibre)

#### 4. Les différents principes de la thermodynamique

- La thermodynamique implique essentiellement quatre lois ou axiomes connus sous le nom de : Loi Zéro, Première loi, Deuxième loi & Troisième loi.
- Toutes les lois de la thermodynamique sont basées sur des observations expérimentales et n'ont aucune preuve mathématique. Comme toutes les lois physiques, ces lois sont basées sur un raisonnement logique.
- **La loi Zéro** : C'est une loi qui traite l'équilibre thermique et établit le concept de température.

**La loi de Zéro de la thermodynamique** stipule que si deux corps A et B sont en équilibre thermique avec un troisième corps C séparément, alors les deux corps A et B doivent également être en équilibre thermique l'un avec l'autre. C'est le principe de la mesure de température.

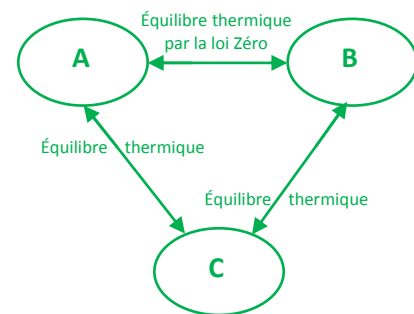
Le schéma de principe montré sur les deux figures ci-dessous montre **la loi zéro de la thermodynamique** et son application pour la mesure de la température, respectivement.

Le système A peut consister en une masse de gaz enfermée dans un récipient rigide équipé d'un manomètre.

S'il n'y a pas de changement de pression lorsque ce système est mis en contact avec le système B un bloc de fer, alors les deux systèmes sont égaux en température (en supposant que les systèmes A et B ne réagissent pas chimiquement ou électriquement).

L'expérience révèle que si le système A est mis en contact avec un troisième système C à nouveau sans changement de propriétés, alors les systèmes B et C ne montreront aucun changement dans leurs propriétés lorsqu'ils sont mis en contact à condition qu'ils ne réagissent pas entre eux chimiquement ou électriquement.

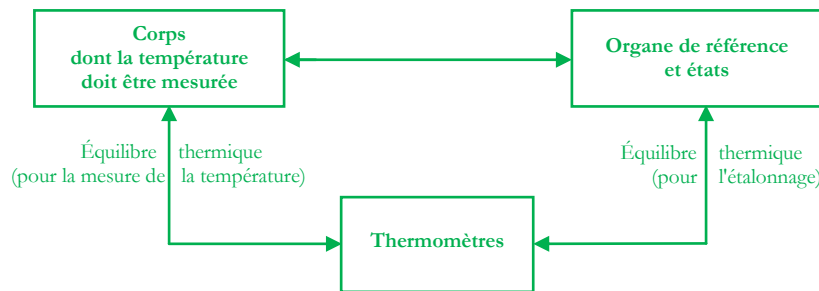
➡ B et C doivent être en équilibre !



**Loi Zéro de la thermodynamique**

Cette loi a été énoncée par **R.H. Fowler** en **1931**. Cependant, étant donné que les première et deuxième lois existaient déjà à cette époque, elle a été désignée comme loi zéro de sorte qu'elle précède les première et deuxième lois pour former une séquence logique.

(Ref : Onkar Singh, "Applied Thermodynamics" 3<sup>rd</sup> Edition (2009), ISBN (13) : 978-81-224-2916-9- New Age International (P) Ltd., Publishers)



Application de la loi Zéro pour la mesure de température

(Ref : Onkar Singh, "Applied Thermodynamics" 3<sup>rd</sup> Edition (2009), ISBN (13) : 978-81-224-2916-9- New Age International (P) Ltd., Publishers)

- **La première loi** : C'est une loi qui éclaire le concept d'énergie interne.

L'idée de base est que l'énergie peut être stockée dans les systèmes sous des formes macroscopiques variées. L'énergie peut aussi **se transformer** d'une forme à une autre, comme elle peut être **échangée** entre les systèmes.

Pour les systèmes thermodynamiques fermés, l'énergie peut être échangée par le **travail (W)** et par la **chaleur (Q)**. La quantité totale d'énergie est **conservée** dans toutes transformations et dans tous échanges.

On définit l'**énergie** comme **ce qui peut fournir du travail ou de la chaleur**.

D'un point de vue microscopique, on peut considérer chaque morceau de matière comme étant composé de plusieurs particules, chacune d'elles se mouvant selon les lois de la mécanique.

On sait d'après la physique que chaque particule peut avoir de l'énergie sous plusieurs formes : ce sont les modes de l'énergie microscopique.

Les molécules possèdent l'énergie au moyen de leur translation dans l'espace : **énergie cinétique**.

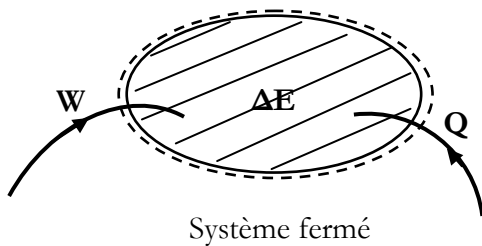
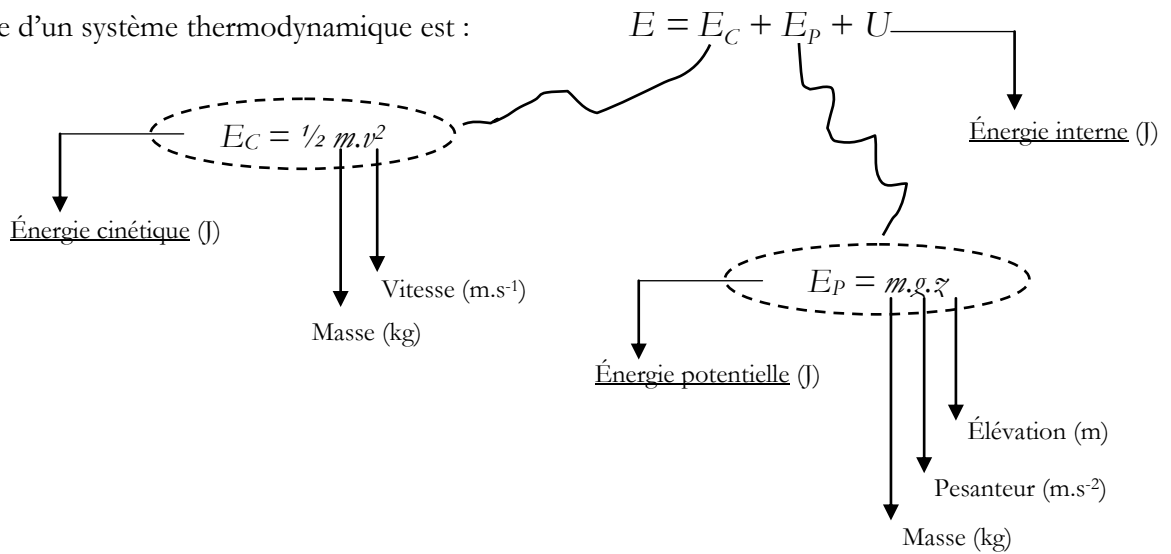
Toutes les particules avec masse possèdent une **énergie potentielle** dans les champs gravitationnels.

➤ **Chaleur, équivalence Travail - Chaleur :**

- Si on considère un système fermé composé de milliards de particules, une manière de discuter l'énergie serait la donnée des valeurs pour les énergies de translation, de rotation, de vibration, ...etc. pour chaque molécule. Ceci n'est pas pratique, ce qui est pratique serait simplement de donner une valeur à l'énergie totale possédée par toutes les molécules (dans toutes les formes possibles), cette énergie est appelée : **Énergie interne du système (U)**.
- L'évaluation de **U** en fonction de l'état du système est l'un des problèmes centraux de la thermodynamique !
- L'expérience montre qu'un nombre important de phénomènes ou de processus donne lieu à une création de **chaleur (Q)**. Certains sont employés pour le chauffage, le courant électrique et les **réactions chimiques**.
- Dans l'expérience de Joule (1845), il a été constaté que :  
pour élever la température de 1 kg d'eau de 14.5 °C à 15.5 °C, il faut sacrifier une énergie mécanique (travail) de 4180 J ; et comme la quantité de chaleur gagnée par le kg d'eau est appelée kilocalorie d'où : **1 kcal = 4180 J** ou encore : **1 cal = 4.18 J**

➤ Principe de la conservation d'énergie :

L'énergie d'un système thermodynamique est :



On peut changer l'énergie d'un système fermé par transfert d'énergie (ou échange) sous forme de travail (W) ou de chaleur (Q).

- Le système et son environnement forment un système isolé\* ; si l'énergie de l'un augmente alors l'énergie de l'autre doit diminuer à exactement de la même valeur\*\*. En d'autres mots, l'énergie d'un système isolé est constante : ceci est **le principe de la conservation d'énergie !**
- Un système isolé thermiquement de son environnement est un **système adiabatique**. Il peut cependant échanger des travaux avec son environnement. Sinon, il devient un système isolé.
- D'où vient ce principe ? Peut-il être prouvé ? ... ces questions sont fréquentes et les réponses doivent se baser sur la compréhension du concept d'énergie  

➔ l'énergie est une invention de l'être humain qui reste très utile et le principe de la conservation d'énergie permet de faire des calculs sur l'énergie des systèmes thermodynamiques. Ce principe est aussi appelé : **Première loi de la thermodynamique !**

Le principe de la conservation d'énergie  $\equiv$  La première loi de la thermodynamique

\* Un système thermodynamique isolé est un système qui n'échange ni énergie ni matière avec un autre système ou avec l'environnement.

\*\* Le travail et la chaleur sont les seuls mécanismes par lesquels les échanges d'énergie ont lieu.

- Pour un système thermodynamique fermé, on a :

$$Q - W = \Delta E$$

Quantité d'énergie échangée sous forme de chaleur durant un intervalle de temps  $\Delta\theta$ .

Quantité d'énergie échangée sous forme de travail durant un intervalle de temps  $\Delta\theta$ .

Variation de la quantité de l'énergie d'un système durant un intervalle de temps  $\Delta\theta$ .

- Pour des variations infinitésimales, on a :

$$dQ - dW = dE$$

- En termes de puissances ( $J \cdot s^{-1}$ ), on a :

$$\frac{dQ}{d\theta} - \frac{dW}{d\theta} = \frac{dE}{d\theta}$$

- Enfin : 
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pour un système isolé : } dE = 0 \text{ (l'énergie est constante)} \\ \text{Pour un système fermé : } \frac{dE}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - \frac{dW}{d\theta} \end{array} \right.$$

- L'énergie de l'univers est constante !

- **La deuxième loi** : C'est une loi qui indique la limite de conversion de la chaleur en travail et introduit le principe de l'augmentation de l'entropie.

- Nous avons vu comment **la première loi de la thermodynamique** est utilisée pour connaître le changement d'état d'un système dû au transfert d'énergie (travail & chaleur) et au changement interne spontané.

- Mais nous savons aussi par expérience que si certaines transformations peuvent arriver dans des systèmes isolés, l'inverse n'est jamais observé. Par exemple :  $O_2$  et  $H_2$  réagissent pour former  $H_2O$ , a-t-on vu de l'eau ( $H_2O$ ) se séparer spontanément en ses deux éléments ?

Autre exemple : Le gaz naturel  $CH_4$  donne une réaction de combustion spontanée dans l'air :



La réaction inverse n'est pas spontanée. Si c'était le cas, on pourrait produire un combustible à partir de produits abondants et bon marché et il n'y aurait donc plus de crise d'énergie.

(Ref : M. Oturan & M. Robert, 'Thermodynamique chimique' (1997) - Presses Universitaires de Grenoble)

**La première loi ne révèle pas la possibilité ou l'impossibilité d'une transformation !**

- Pour prédire complètement les transformations d'un système, il est nécessaire de connaître si une transformation est possible ou non ; **la deuxième loi de la thermodynamique** fournit cette condition nécessaire à une analyse complète !
- L'**entropie** est une propriété de la matière qui mesure le **degré d'ordre** ou de **désordre** à un niveau microscopique. Elle doit être produite par tous les processus mais ne peut pas être détruite : ceci est **le principe de la deuxième loi de la thermodynamique**.
- Si un système est capable d'avoir un nombre  $w$  d'états différents alors l'**entropie** ( $S$ ) du système est donnée par la relation de Boltzmann :

$$S = k \cdot \ln w \quad (\text{où } k \text{ est une constante})$$

L'entropie est le nombre d'éléments porteurs d'énergie (chaleur), **la température** est la valeur de l'énergie (chaleur) par élément.

Exemple :

Si on place 1 balle sur une table alors le résultat est que le système peut exister en 2 états :

- La balle peut être soit sur la table, soit sur le sol.

Si 2 balles sont utilisées alors le système peut avoir 4 états différents (il y a 4 éventualités) :

- Les 2 balles sont sur la table.
- Les 2 balles sont sur le sol.
- La 1<sup>ère</sup> balle est sur la table & la 2<sup>ème</sup> est sur le sol et vice versa.

Si on a  $n$  balles alors le nombre d'états est  $2^n$  et par conséquent l'entropie du système est :

$$S = k \cdot \text{Log } 2^n$$

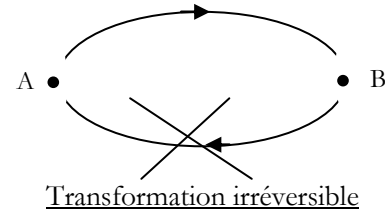
- Pour un système isolé, il n'y a pas d'écoulement d'entropie et le changement d'entropie du système est dû à la **production d'entropie** à l'intérieur de ce système, notée par :

$$P_s = S_f - S_i$$

← Augmentation d'entropie (J.K<sup>-1</sup>)
↓ Entropie finale (J.K<sup>-1</sup>)
↓ Entropie initiale (J.K<sup>-1</sup>)

- **La deuxième loi de la thermodynamique implique que :**  $S_f - S_i \geq 0$
- Si, pour une transformation d'un état A à un état B, on trouve que  $S_B > S_A$  alors il est impossible pour ce système d'aller de l'état B vers l'état A :

**La deuxième loi de la thermodynamique l'interdit !**



- **La deuxième loi de la thermodynamique** dit que toute transformation qui réduit l'entropie du système isolé est impossible.
- En général, on a :  $P_s > 0$  et le système produit donc de l'entropie.
- Le cas limite où  $P_s = 0$  correspond à une transformation idéale où l'entropie est conservée.

**➡** Pas de production d'entropie !

➤ **Évaluation de l'entropie :**

À l'état d'équilibre thermodynamique, l'entropie d'une substance est une propriété thermodynamique. Pour une substance compressible\*, l'entropie est une fonction de l'énergie interne  $U$  et du volume  $V$  :  $S = S(U, V)$

On a :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

\* La compressibilité est une caractéristique d'un corps quantifiant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée.  
(Source : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Compressibilit%C3%A9>)

- La définition thermodynamique de la température absolue est :

$$T \equiv \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}$$

- La définition thermodynamique de la pression est :

$$\frac{P}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

D'où :  $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$  -----> Équation très importante pour l'évaluation de l'entropie des substances et des systèmes.

En utilisant l'entropie spécifique\*, on a :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v du + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u dv$$

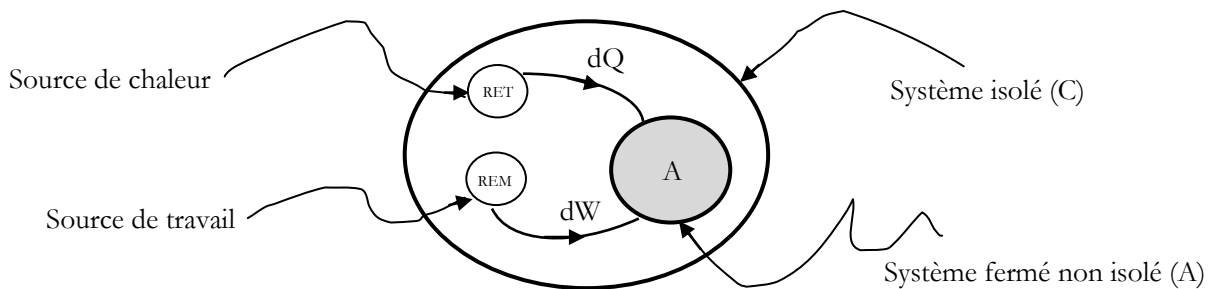
$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$$

Cette équation est appelée :  
Équation de GIBBS.

L'intégration entre deux états 1 et 2 donne :

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{1}{T} du + \int_1^2 \frac{P}{T} dv$$

➤ **Variation et production d'entropie pour un système fermé :**



Puisque des interactions entre le système et son environnement incluent le travail et la chaleur, alors on imagine 2 réservoirs\*\* par lesquels l'énergie est transformée de façon réversible comme travail et chaleur :

**RET** (Réervoir d'énergie thermique) = système de masse et volumes constants qui peut échanger de la chaleur.

$$dS = - \frac{dQ}{T}$$

**REM** (Réervoir d'énergie mécanique) = système incompressible (P = Cte) par lequel le travail est échangé de façon réversible.

$$dS = 0$$

Quant au système isolé C, on a :  $dS = dP_S + \frac{dQ}{T}$

Pour une transformation irréversible :  $dS > \frac{dQ}{T}$

Pour une transformation réversible :  $dS = \frac{dQ}{T}$

Une transformation réversible d'importance spéciale est la **transformation réversible adiabatique** ( $dQ = 0$ ) :

$$dS = 0 \implies S = Cte$$

Une telle transformation est appelée **isentropique** (voir page 10 de ce chapitre 1).

\* L'entropie spécifique (en J.kg.K<sup>-1</sup>).est obtenue en divisant l'entropie par la masse, soit :  $s = \frac{S}{m}$

\*\* En pratique, l'atmosphère est considérée fréquemment comme un RET & un REM.

- La variation d'entropie d'un système chimique peut être elle aussi négative au cours d'une transformation spontanée :



- La diminution d'entropie du système est alors compensée par un dégagement de chaleur (réaction exothermique) qui augmente l'entropie du milieu extérieur.

En se référant au système, nous pouvons donc conclure que dans le cas d'une transformation spontanée accompagnée de  $\Delta S_{\text{système}} < 0$ , la tendance d'évolution vers l'état d'énergie minimale l'emporte sur la tendance d'évolution vers l'état de désordre maximal.

(Ref : M. Oturan & M. Robert, 'Thermodynamique chimique' (1997) - Presses Universitaires de Grenoble)

- Enfin : 
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pour un système isolé : } P_S \geq 0 \\ \text{Pour un système fermé : } dP_S = dS - \frac{dQ}{T} \text{ et } dS \geq \frac{dQ}{T} \end{array} \right.$$

- **La troisième loi** : C'est une loi qui définit le zéro absolu d'entropie (appelé aussi principe de Nernst).

**À la température du zéro absolu ( $T = 0 \text{ K}$ ), l'entropie de tout corps pur sous forme d'un cristal parfait est nulle.**

*Ou bien :*

***L'entropie d'un système quelconque peut toujours être prise égale à zéro à la température du zéro absolu.***

Ou encore :

**L'entropie d'un cristal parfait à 0 K est nulle.**

- Ce principe peut être justifié par l'interprétation statistique de l'entropie. Au zéro absolu, tout corps pur se trouve à l'état solide sous la forme d'un cristal parfaitement ordonné et sans défauts. Chaque atome ou molécule formant le réseau cristallin se trouve dans une position et une orientation parfaitement définie et régulière.
- A un état macroscopique d'un tel corps pur correspond un seul arrangement des particules le constituant, soit un seul état microscopique :  $w = 1$

$$S_0 = k \ln w = 0$$

- En 1906, **Walther Nernst** a démontré théoriquement que, pour une réaction entre solides cristallisés purs, l'entropie de réaction approche de  $0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  lorsque la température approche de 0 K.

D'autre part de nombreuses études effectuées sur les réactions d'oxydoréduction ont permis de conclure que lorsque T tend vers 0 K, l'entropie de réaction tend bien vers  $0 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Cette double confirmation théorique et pratique montre que le troisième principe n'est pas un principe au sens rigoureux du terme. Il a néanmoins gardé ce nom pour des raisons historiques, puisqu'il a été postulé à une époque où ces démonstrations n'étaient pas connues.

(Ref : M. Oturan & M. Robert, 'Thermodynamique chimique' (1997) - Presses Universitaires de Grenoble)

## 5. Fonctions d'état et grandeurs thermodynamiques

- Les **propriétés thermodynamiques** sont des **grandeurs d'état** qui dépendent les unes des autres. On peut choisir un jeu de grandeurs d'état en nombre suffisant pour décrire l'état **macroscopique** du système, ce sont les **variables d'état**. Les autres grandeurs s'expriment alors en fonction des différentes variables d'état, ce sont des **fonctions d'état**.
- Les **variables d'état** ou **paramètres d'état** forment l'ensemble des valeurs prises par des **grandeurs thermodynamiques** relatives à l'état macroscopique, comme la masse (m), la pression (P), le volume (V), la concentration (C), la densité (d), la température de changement d'état ( $T_c$ ), etc., qui permettent de définir l'état du système.

(Ref : M. Oturan & M. Robert, 'Thermodynamique chimique' (1997) - Presses Universitaires de Grenoble)

- Une **fonction d'état** est une fonction des variables d'état (T, P, V, ...) qui a une valeur définie pour chaque état du système.

La fonction F (P, T, V) est une fonction d'état si sa valeur correspondant à un état du système **dépend uniquement des variables d'état**, mais reste **indépendante** des transformations précédemment subies par le système.

(Ref : M. Oturan & M. Robert, 'Thermodynamique chimique' (1997) - Presses Universitaires de Grenoble)

- La variation d'une fonction d'état au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non du chemin suivi (voir le début de ce chapitre 1).

(Source : [https://www.editions-ellipses.fr/PDF/9782340020146\\_extrait.pdf](https://www.editions-ellipses.fr/PDF/9782340020146_extrait.pdf))

- Alors que U est une fonction d'état, Q et W ne le sont pas !

- Il est habituel de décomposer le travail W reçu par le système en :

$$W = W_p + W_u$$

où  $W_p$  est le travail des forces de pression :  $\delta W_p = -P_{\text{ext}} \cdot dV$

et  $W_u$  est le travail utile qui correspond au travail autre que celui des forces de pression.

- L'une des quantités fondamentales qui se produisent invariablement en thermodynamique est la somme de l'énergie interne U et du produit volume pression P.V. Cette somme est appelée **enthalpie** H et est une fonction d'état :

$$H = U + P.V$$

Étant donné que l'**enthalpie** est une propriété comme l'énergie interne, la pression, le volume spécifique et la température, elle peut être introduite dans n'importe quel problème, que le processus soit un écoulement ou un processus sans écoulement.

- Au cours d'une transformation élémentaire monobare<sup>\*</sup>, en l'absence de travail utile, l'énergie  $\delta Q_p$  reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie :

$$\delta Q_p = dH = C_p \cdot dt$$

Cette propriété est vraie a fortiori pour une transformation isobare.

---

\* Une transformation monobare est l'évolution d'un système qui s'effectue à pression extérieure constante.



- Pour un système thermodynamique donné, un **potentiel thermodynamique** est une grandeur énergétique qui atteint un **minimum** à l'équilibre thermodynamique du système, et à partir de laquelle on peut déduire toutes les propriétés du système à l'équilibre.
- L'**enthalpie libre (fonction de Gibbs)** est la fonction d'état énergétique définie par :

$$G = H - T.S = U + P.V - T.S$$

G est une fonction définissant une condition d'évolution spontanée liée seulement aux caractéristiques du système étudié :

$$dG_{\text{système}} \leq 0$$

- Le travail utile maximal qu'un système peut fournir au milieu extérieur lors d'une transformation monotherme et monobare est égal à la diminution de son enthalpie libre :

$$\Delta G \leq W_{\text{utile}}$$

- De nombreuses **réactions chimiques** sont des transformations spontanées irréversibles, monobares et monothermes, ne s'accompagnant d'aucun échange de travail utile. G décroît donc et est minimale à l'équilibre. Pour une telle transformation, G joue le rôle de **potentiel thermodynamique**.
- À température et pression constante (sans travail utile) :

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S = Q_p - T.\Delta S$$

Ce qui nous donne, d'après le second principe :

$$S_{\text{créée}} = -\Delta G/T > 0$$

On retrouve qu'une réaction chimique (évolution spontanée) ne peut avoir lieu que si l'enthalpie libre du système diminue.

- Les différentielles des fonctions d'état U, H et G, appelées identités thermodynamiques, s'écrivent en fonction des variations des grandeurs d'état :

$$dU = -P.dV + T.dS + Y.dX$$

$$dH = V.dP + T.dS + Y.dX$$

$$dG = V.dP - S.dT + Y.dX$$

où Y est une fonction intensive et X une variable extensive.

Par exemple, Y = E, différence de potentiel et X = q (charge électrique) dans le cas d'un système électrochimique.

- Pour un système fermé de composition et de charge constantes, les expressions différentielles des identités thermodynamiques s'écrivent alors :

$$dU = -P.dV + T.dS$$

$$dH = V.dP + T.dS$$

$$dG = V.dP - S.dT$$

## 6. Potentiel chimique

- Dans un système ouvert, des échanges de matière peuvent s'effectuer avec l'extérieur. On peut y introduire ou en extraire (de manière sélective) un constituant quelconque. La composition chimique du système peut varier soit par l'introduction ou l'extraction d'une ou plusieurs substances, soit par l'existence d'une réaction chimique qui fait disparaître les réactifs et apparaître des nouvelles substances (les produits).

La définition d'un tel système nécessite donc l'utilisation d'une nouvelle variable d'état liée à la composition chimique (nombre de moles de chaque constituant).

- Soit un système homogène (monophasé) constitué de  $n_1$  moles d'une substance  $A_1$ ,  $n_2$  moles de  $A_2$ , ... ,  $n_i$  moles d'une substance  $A_i$ . L'enthalpie libre  $G$  d'un tel système étant une fonction extensive, elle dépend de la composition chimique du système considéré :

$$G = G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

$dG$  étant une différentielle totale exacte :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

La dérivée partielle :  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V$  et la dérivée partielle :  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S$

d'où :

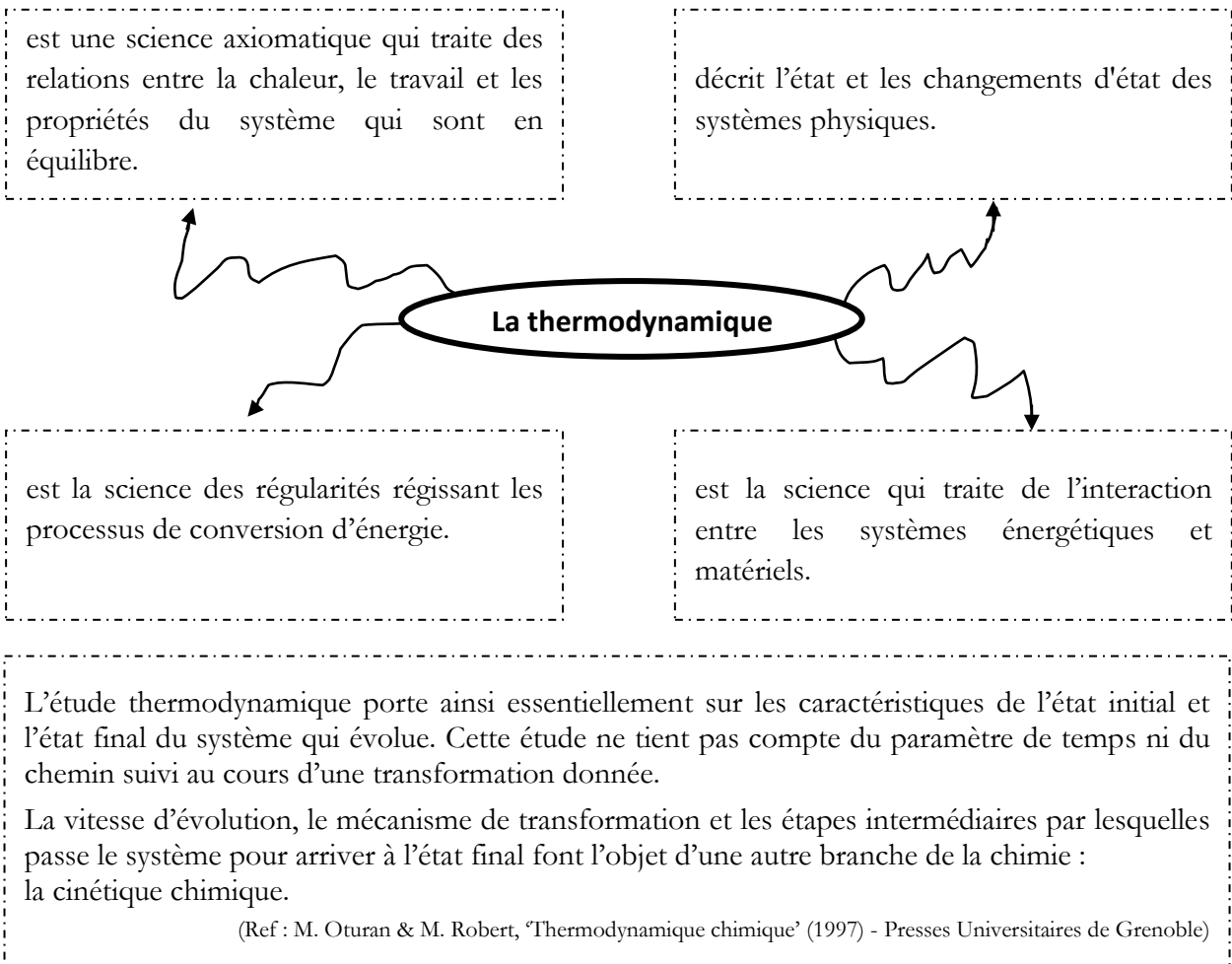
$$dG = V dP + -S dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

La dérivée partielle de  $G$  par rapport à  $n_i$  (nombre de moles du constituant  $A_i$ ) à  $P$ ,  $T$  et  $n_j$  constants est, par définition, le **potentiel chimique  $\mu_i$**  du constituant  $A_i$  :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

- Le **potentiel chimique  $\mu_i$**  de l'espèce  $i$  est donc son enthalpie libre molaire partielle.
- Le **potentiel chimique  $\mu_i$**  étant une grandeur molaire partielle, c'est une grandeur intensive.

(Ref : M. Oturan & M. Robert, 'Thermodynamique chimique' (1997) - Presses Universitaires de Grenoble)



---

**Fin du chapitre 1**