……Partie II……

III. 4. 5. Les fonctions d'état

Un système peut passer de **l'état d'équilibre** thermodynamique **initial** (1) à l'état **final** (2) par différents chemins. En général, la variation d'une grandeur X (ou ΔX) dépend du chemin suivi. Cependant, en thermodynamique, certaines fonctions, appelées **fonctions d'état**, sont liées aux variables d'état (T, V, P) et leur variation est **indépendante du chemin suivi**. Cette variation est définie par :

$$\Delta f = f_{(2)} - f_{(1)}$$

Et ceci quel que soit le chemin suivi par l'évolution.

Exemple :

L'énergie interne **U**, l'enthalpie **H** et l'entropie **S** sont des fonctions d'état, ce qui signifie qu'elles dépendent uniquement des états initial et final d'un système, sans tenir compte du chemin suivi. En revanche, le travail **W** et la chaleur **Q** ne sont pas des fonctions d'état, car ils dépendent du chemin suivi. Ces différentes fonctions seront abordées plus en détail dans ce chapitre.

III. 5. Différentes transformations des systèmes

On distingue différents types de transformations ou évolutions suite à un échange d'énergie du système avec le milieu extérieur. Ces évolutions sont facilement représentées dans des diagrammes par des droites verticales ou horizontales ou des courbes. Nous caractérisons donc :

- Une transformation **isochore : V = Cste** $\Leftrightarrow \frac{P_i}{P_f} = \frac{T_i}{T_f}$ (Démonstration lors du TD)
- Une transformation **isobare : P = P₀ = Cste** $\Leftrightarrow \frac{V_i}{V_f} = \frac{T_i}{T_f}$ (Démonstration lors du TD)
- Une transformation **isotherme : T = Cste** $\Leftrightarrow V_i P_i = V_f P_f$ (Démonstration lors du TD)
- Une transformation **adiabatique** (**S = Cste** ou **Q = Cste** et **T variable) :** $\Rightarrow PV^{\gamma} = Cste$

$$\Leftrightarrow P_i V_i^{\gamma} = P_f V_f^{\gamma}$$

Où **γ** est dite la **constante adiabatique** (Démonstration lors du TD)

III. 6. Représentations graphiques des évolutions d'un système

Les variations d'état d'un système lors d'une transformation sont illustrées par différents diagrammes, tels que le diagramme de Clapeyron (P, V), le diagramme d'Amagat (PV, V), les diagrammes adiabatiques (T, S), le diagramme (H, S) et le diagramme de Mollier (P, H). La figure **1** montre les diagrammes les plus couramment utilisés, notamment le diagramme de Clapeyron.

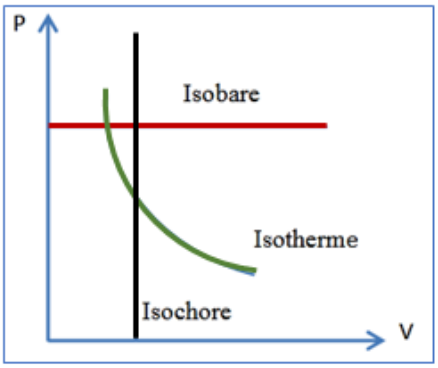
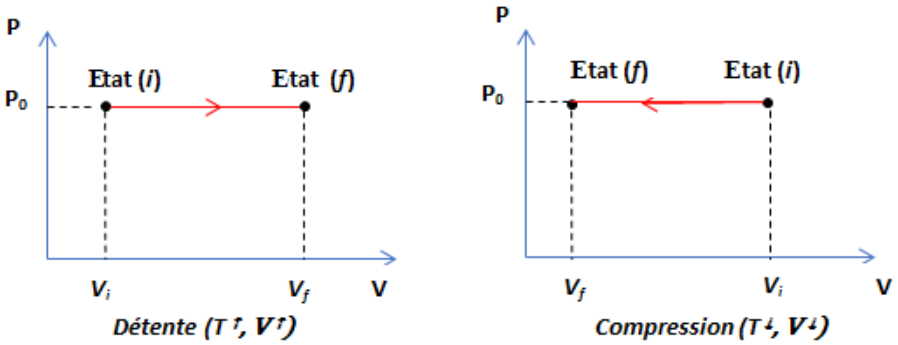
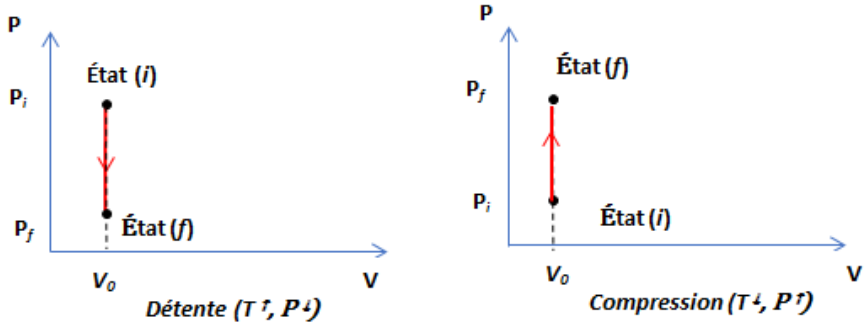


Figure 1. *Diagrammes de Clapeyron (P, V).*

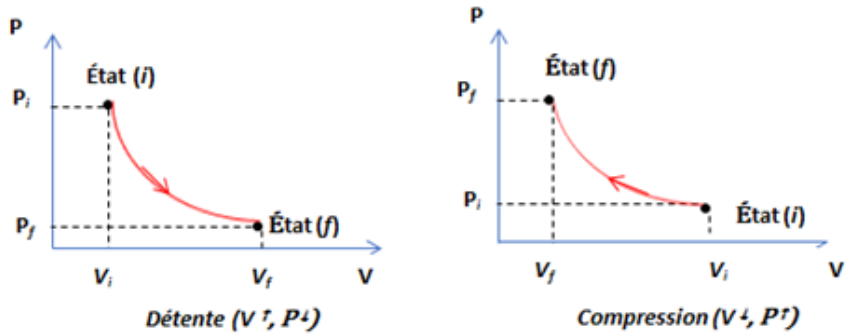
Sur la figure **2** sont représentés les digrammes de Clapeyron de **détente** et de **compression** des différentes transformations d'état d'un système.



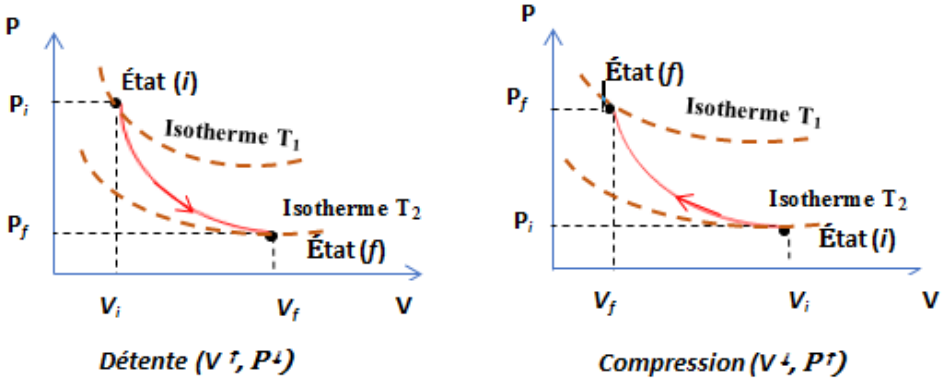
1. Transformation isobare ($\mathbf{P_i = P_f = P_0 = Cste}$).



2. Transformation isochore ($\mathbf{V_i = V_f = V_0 = Cste}$).



3. Transformation isotherme ($\mathbf{T_i = T_f = Cste}$).



4. Transformation adiabatique [$\boldsymbol{P_i V_i^{\gamma} = P_f V_f^{\gamma}}$ = **Cste**].

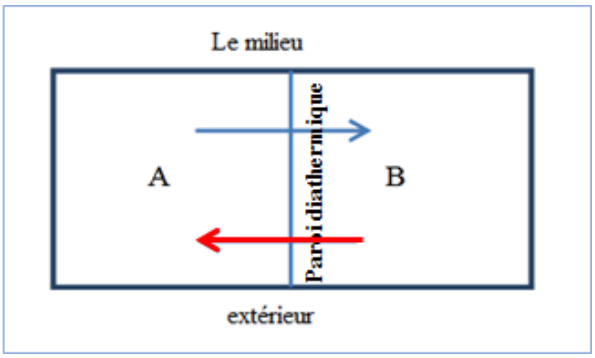
Figure 2. *Diagrammes de Clapeyron des différentes transformations d'état d'un système :*

1. *Transformation isobare ;* ***2****. Transformation isochore ;* ***3.*** *Transformation isotherme ;* ***4****. Transformation adiabatique.*

III.7. Les principes de la thermodynamique

III. 7. 1. Principe zéro de la thermodynamique

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



Lorsque deux systèmes **A** et **B** avec des **états initiaux différents** sont mis en contact, un échange de chaleur se produit entre eux. Après un certain temps, cet échange cesse, indiquant qu'ils sont **en équilibre thermique**. Cela permet de définir un paramètre **intensif d'état**, *la température*, qui est **identique** pour les deux systèmes à l'équilibre.

Donc, **le principe zéro** de la thermodynamique peut s'énoncer comme suit :

« Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux ».

Remarque

1. Un **système adiabatique** est un système qui **n'échange pas de chaleur** avec son environnement, ce qui signifie que toute **variation d'énergie interne ΔU** résulte uniquement **du travail effectué** sur ou par le système, sans transfert de chaleur.

2. Dans un **processus adiabatique**, la température **peut varier**, mais **la chaleur ne peut ni entrer ni sortir**. Ce concept est souvent étudié en thermodynamique, notamment lors des transformations de gaz, comme dans le cas d'une compression rapide d'un gaz dans un cylindre, qui peut être considérée comme **adiabatique** si elle se produit **assez rapidement** pour **empêcher la perte de chaleur**.

III. 7. 2. Le 1^{ier} Principe de la thermodynamique

A. L'énergie interne U

Un système peut échanger de la **masse** (la matière) et de **l'énergie** avec l'extérieur, ce qui entraîne **un changement** de son **état thermodynamique** par **gain** ou **perte** de ces éléments. Cela signifie que le système subit une transformation, entraînant des variations des variables d'état (**T, V, P, U, S** et la quantité de matière **n**). À l'échelle microscopique, chaque système possède une certaine

quantité d'énergie, qui se présente sous forme d'énergie mécanique (cinétique ou potentielle). L'énergie interne **U** d'un système est définie comme la **somme algébrique** des énergies cinétiques E_{Ci} et potentielles E_{Pi} de toutes les particules constituant ce système. Elle est définie alors par la relation :

$$U = \sum_{i=1}^{n} E_{Ci} + \sum_{i=1}^{n} E_{Pi}$$

L'énergie interne **U** d'un système peut varier en raison d'échanges d'énergie avec l'environnement, sous forme de chaleur **Q** ou de travail **W.**

Caractéristiques de l'énergie interne :

- Elle a une valeur précise à l'équilibre thermique du système ;
- C'est une fonction d'état, dépendant uniquement des états thermodynamiques initial et final du système ;
- Elle est exprimée en Joules (**J**) ou en Calories (**cal**).

B. La chaleur Q

La chaleur est une forme particulière d'énergie échangée de manière **désordonnée** à l'échelle microscopique, par **agitation moléculaire**, qui se manifeste par des **vibrations** dans les solides et une **agitation thermique** dans les liquides et les gaz.

Caractéristiques de la chaleur :

- Elle est exprimée en Joules (J) ou en Calories (Cal) ;
- Elle s'écoule toujours d'une **source chaude** vers une **source froide** ;
- La chaleur **n'est pas une fonction d'état**, ce qui signifie qu'elle dépend du chemin suivi.

On peut distinguer deux types de chaleur :

B. 1. Chaleur sensible

C'est la chaleur associée à une **variation de température** ΔT du système, résultant d'un **réchauffement** ou d'un **refroidissement**. Elle est proportionnelle à **la quantité de matière** (masse **m** ou nombre de moles **n**) et à **la différence de température** ΔT.

- *Pour une transformation infinitésimale*: $dQ = m\,C dT$ ou $dQ = n\,C dT$

Où ***m*** est la masse de la matière du système. ***n*** est le nombre de moles du système.

C : est 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 (***Cp***) ou à volume constant (***Cv***).

- *Pour une transformation finie*:

La chaleur ***Q*** échangée lors d'une transformation finie entre l'état (**1**) et l'état (**2**) dans le cas où la capacité calorifique ***C*** est indépendante de la température est :

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

Dans le cas contraire, **C = *f* (T) :**

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 m\,C dT = m\int_1^2 C\,dT$$

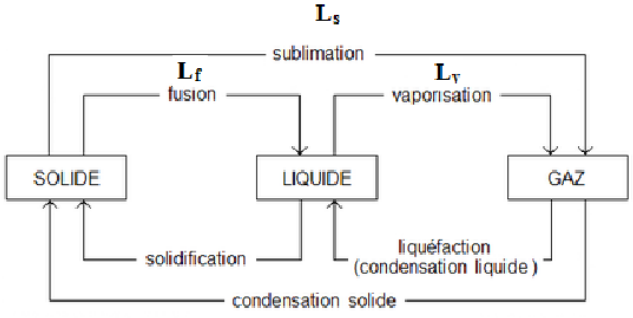
B. 2. Chaleur latente

La chaleur latente est la **quantité de chaleur nécessaire absorbée ou libérée** pour qu'une quantité de matière puisse **changer son état physique sans changer sa température** (à une température constante). Elle est proportionnelle à la quantité de matière (***masse*** ou ***nombre de moles***) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique. Elle est donnée par l'expression :

$$Q = m\,L \text{ ou } Q = n\,L$$

Où :
Q : est la chaleur absorbée ou libérée (en joules) ;
m : est la masse de la substance (en kilogrammes) ;
L : est la chaleur latente (en joules par kilogramme : J/ Kg) qui dépend du changement d'état (fusion, vaporisation, sublimation).

Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes associées aux changements d'état physiques : L_s, L_v et L_f. Ces notations représentent respectivement la chaleur latente liée à la sublimation, à la vaporisation et à la fusion.



Différents types de transformation d'états physiques de la matière.

Exemple

Lorsque la glace fond pour devenir de l'eau, elle absorbe de la chaleur, mais sa température reste constante tant que tout le solide n'est pas transformé en liquide. Ce même phénomène se produit lors de la vaporisation, lorsque le liquide se transforme en gaz.

B. 3. Principe de l'égalité des échanges de chaleur

Énoncé : "Lorsqu'un système échange de la chaleur avec un autre, **et uniquement de la chaleur**, la quantité de chaleur gagnée ($Q_1 > 0$) par l'un des systèmes est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ($Q_2 < 0$)."

B. 4. Principe des transformations inverses

Enoncé : "La quantité de chaleur nécessaire pour faire passer un système de l'état (1) à l'état (2) **est égale** à celle qu'il restitue en revenant de l'état (2) à l'état (1)".

B. 5. Principe de contact

Énoncé : " Le contact entre deux corps à des températures différentes entraîne un transfert de chaleur. À **l'équilibre thermique**, les deux corps atteignent la même température, notée $\mathbf{T_m = T_{éq}}$ (température d'équilibre thermique du mélange). Cette température est déterminée par **le bilan énergétique** des deux systèmes".

Exemple

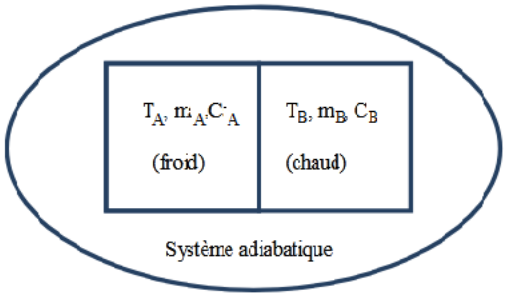
Soit deux corps A (T_A, m_A, C_A) froid et B (T_B, m_B, C_B) chaud. Si le système A+B est adiabatiquement isolé du milieu extérieur, quelle est donc la température d'équilibre thermique du mélange $T_{éq}$ ou T_m ?

Un système isolé adiabatiquement du milieu extérieur veut dire que : $\boldsymbol{\Delta Q = 0 \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0}$ ← **bilan énergétique du système**

$$\Rightarrow m_A C_A \int_{T_A}^{T_{éq}} dT + m_B C_B \int_{T_B}^{T_{éq}} dT = 0$$

$$\Rightarrow m_A C_A (T_{éq} - T_A) + m_B C_B (T_{éq} - T_B) = 0$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{T_{éq} = T_m = \frac{m_A C_A T_A + m_B C_B T_B}{m_A C_A + m_B C_B}}$$

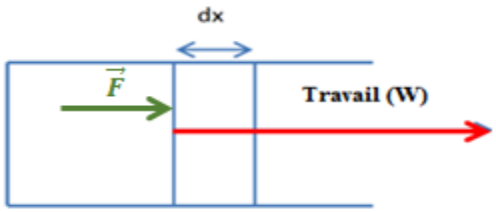


C. Le travail (W)

Le travail est une forme d'énergie (énergie mécanique) exprimée en Joules (J) ou en Newtons - mètres (N·m). Il résulte généralement d'une **variation de volume** d'un système **déformable**, comme le déplacement d'un piston. On définit alors le travail par:

$$dW = F.dx$$

C'est le travail élémentaire résultant de l'application d'une force F sur un piston de surface S pour le déplacer à une distance dx.



Travail résultant du déplacement d'un piston.

On définit alors la pression **P** sur le piston qui due à la force **F**: $P = \frac{F}{S}$ **(N/m²)**

Donc le travail exercé sur le piston est :

$$dW = P.S.dx = P.S.\frac{dV}{S} = P.dV \qquad \text{où } dV = S.dx \text{ (est le volume élémentaire déplacé)}$$

Soit donc le travail élémentaire défini par : $dW = -PdV$

Pour une transformation finie entre l'état initial (1) et l'état final (2) : la variation du travail est :

$$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV \qquad \text{en N.m ou J (Joule)}$$

À l'échelle microscopique;

- Le travail est une énergie échangée de manière ordonnée, comme dans le cas du déplacement d'un piston qui dirige les atomes ;
- Ce n'est pas une fonction d'état ;
- Le travail dépend de la direction de la force appliquée.

Remarque :

1. Le signe (-) est déterminé par la convention de l'énergie : les énergies (W, Q) **reçues** par le système sont **positives** (+), tandis que celles **cédées** par le système sont **négatives** (-).

2. Si le piston se déplace vers **la droite** (dV > 0), le travail **est cédé** par le système au milieu extérieur, ce qui rend le travail négatif (**W < 0**). En revanche, si le piston se déplace vers **la gauche** (dV < 0), le travail est **reçu** par le système, et il est alors positif (**W > 0**).

- **Cas particuliers :**

a- *Pour une transformation isobare (P = cste) ;* $\boldsymbol{W_{12}} = -\int_1^2 PdV = -P\int_1^2 dV = \boldsymbol{-P\,(V_2 - V_1)}$

b- *Pour une transformation isotherme (T = cste) ;* $\boldsymbol{W_{12}} = -\int_1^2 PdV$ $P \neq$ Constate

Pour un gaz parfait : $PV = nRT \Rightarrow \boldsymbol{P} = \frac{\boldsymbol{n\,RT}}{\boldsymbol{V}}$

$$\boldsymbol{W_{12}} = -\int_1^2 \frac{n\,RT}{V}dV = -\,n\,RT\int_1^2 \frac{dV}{V} = \boldsymbol{-\,n\,RTLn\frac{V_2}{V_1} = n\,RTLn\frac{V_1}{V_2}}$$

Et puisque $\boldsymbol{V_1P_1 = V_2P_2} \Rightarrow \frac{\boldsymbol{V_1}}{\boldsymbol{V_2}} = \frac{\boldsymbol{P_2}}{\boldsymbol{P_1}}$

Soit donc $\boldsymbol{W_{12} = n\,RTLn\frac{P_2}{P_1}}$

c- *Pour une transformation isochore (V = cste) ;* Pas de variation de volume, donc **dV = 0**

$$\boldsymbol{W_{12}} = -\int_1^2 PdV = 0$$

Remarque

Si la transformation est une suite d'états d'équilibre (**transformation réversible**), dans ce cas :

P Système = P Extérieur, soit donc : $\boldsymbol{dW = -P_{Ext}dV}$ (*pour une transformation élémentaire*)

Et $\boldsymbol{W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{Ext}dV}$ (*pour une transformation finie*)

Le premier principe de la thermodynamique, également connu sous le nom de **principe de conservation de l'énergie**, stipule que :

1. L'énergie interne U d'un **système isolé** se conserve lors des transformations, c'est-à-dire qu'elle **reste constante** (U = Cste ⇒ Δ U = 0) ;
2. L'énergie U d'un système **non isolé** peut se transformer d'une forme d'énergie à une autre (équivalence des formes d'énergie) ;
3. L'énergie U d'un système **non isolé** peut varier en raison d'échanges d'énergie (Q, W) avec le milieu extérieur, entraînant une transformation entre un état d'équilibre initial (1) et un état d'équilibre final (2) ;
4. La variation d'énergie interne ΔU lors d'une transformation entre les états (1) et (2) est égale à la somme algébrique du travail effectué W et de la chaleur échangée Q ;

5. La variation d'énergie interne ΔU est indépendante du chemin suivi lors de la transformation et ne dépend que de l'état initial (1) et final (2), ce qui en fait **une fonction d'état**.
6. Cette variation est exprimée par l'équation :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

Pour une transformation élémentaire (infinitésimale): $dU = dW + dQ$

Donc, **le 1ier principe** de la thermodynamique peut s'énoncer brièvement 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)».

D. L'enthalpie H

L'enthalpie d'un système notée H est une grandeur thermodynamique qui représente **la quantité totale d'énergie contenue dans ce système**, incluant à la fois **l'énergie interne** et **l'énergie liée à la pression et au volume du système**. Elle est définie par la relation: $H = U + PV$

Où : **U** est l'énergie interne, **P** la pression et **V** le volume du système.

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

Pour une transformation infinitésimale: $dH = dU + d(PV) = dU + VdP + PdV$

$$dH = (dW + dQ) + VdP + PdV$$

$$dH = (-PdV + dQ) + VdP + PdV = dQ + VdP$$

$$dH = dQ + VdP$$

III. 7. 3. Le 2ème principe de la thermodynamique

A. L'entropie S

Le deuxième principe de la thermodynamique, également appelé principe **d'évolution des systèmes** stipule qu'un système perd de l'énergie sous forme de chaleur lors d'un échange avec l'extérieur, entraînant une dégradation de cette dernière. Il introduit donc la notion d'entropie notée **S** et mesurée en ($J.K^{-1}$). C'est une grandeur physique qui mesure **le degré du désordre microscopique** ou **la dispersion de l'énergie** dans un système.

Donc, le 2ème principe de la thermodynamique peut s'énoncer comme suit :

«Tout échange d'énergie entre un système et son environnement ne peut pas se faire sans une augmentation de l'entropie totale de l'univers (un grand système isolé) ».

La variation d'entropie d'un **système fermé** lors d'une transformation quelconque est donnée par l'équation : $\Delta S_{Syst} = S_{reçue} + S_{créée} \geq S_{reçue}$

Où : $S_{créée}$ est l'entropie créée, elle est toujours **positive** pour une transformation **irréversible**, **nulle** pour une transformation **réversible**.

$S_{reçue}$: est l'entropie reçue ou échangée par le système.

Dans un **système fermé** échangeant une quantité de chaleur **Q** avec le milieu extérieur à la température **T**, l'entropie reçue est : $S_{reçue} = \frac{Q_{reçue}}{T_{ext}}$ et $S_{créée} = \Delta S_{Syst} - S_{reçue}$

- **Ses caractéristiques :**

➢ L'entropie S est une fonction d'état ;

➢ C'est une grandeur **extensive** et **additive** ($S_{Groupe} = \sum_i S_i$) ;

➢ L'entropie S d'un système croît si le système tend vers son équilibre ; d'où **$\Delta S > 0$**;

➢ L'entropie S est maximum si le système est à l'équilibre ;

➢ L'entropie S d'un **système isolé** augmente ou **reste constante** (**$\Delta S = S_{créée} \geq 0$**). Ici, $S_{reçue} = 0$ (pas d'échange);

➢ L'entropie S d'un système est liée à l'état de désorganisation de celui-ci. Plus un système est désordonné plus son entropie S est élevée.

Remarque

Selon le deuxième principe de la thermodynamique, la chaleur ne peut pas spontanément passer d'un **corps froid** à un **corps chaud** et cela souligne la direction préférentielle des processus thermodynamiques.

B. L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs (G)

L'enthalpie libre, également connue sous le nom d'**énergie de Gibbs (G)**, est une fonction thermodynamique qui permet de prédire la spontanéité d'une réaction chimique à température et pression constantes. Elle est définie par la relation : **G = H - TS** (en Joule ou Calorie)

Où **H** est l'enthalpie, **T** est la température en Kelvin, et **S** est l'entropie.

- Lorsque la variation de l'énergie de Gibbs (**ΔG**) d'une réaction est **négative,** cela indique que la réaction peut se produire **spontanément** ;
- Si (ΔG) est **positif**, la réaction **n'est pas spontanée** dans les conditions données.

Remarque : La majorité des unités utilisées dans ce cours sont en système international [SI] :

• Temps **t**: en seconde [s] • Température **T**: en degré Kelvin [K] • Pression **P**: en Pascal [Pa] ou [N/m^2].

1 Pa = 1 N/m^2. **1atm = 1,013bar = 1,013105 Pa = 760 Torr = 76 cm Hg**. **1 bar = 10^5 Pa = 750 Torr.**

• Energie **E**: en Joule [J]. **1 calorie = 4,184 Joules.** • Puissance **P**: en Watt [Wat]. **1Wat = 1 J/s**.