

LA THERMODYNAMIQUE

I- Généralité :

Partie de la **physique** qui étudie les **lois** relatives aux **échanges de chaleur** et de **travail** entre des **corps** ou des **systèmes thermodynamiques**.

La thermodynamique classique est étroitement liée à la **mécanique statique** mais, à la différence de cette dernière, elle ne prend en pas en considération la **structure atomique** des substances considérées.

La thermodynamique repose sur **trois principes fondamentaux** et sur certaines propriétés tirées de l'expérience ; elle établit des relations très générales permettant de prédire le **comportement macroscopique** des **systèmes** lorsque varient les paramètres extérieurs tels que **température, pression, volume, champs magnétiques** ou **électriques**.

II- Premier principe :

Il fut formulé initialement (**J. R. von Mayer, 1842 ; J. P. Joule, 1843**), comme un **principe d'équivalence** entre chaleur et travail de la façon suivante : si un système thermodynamique effectue un **cycle**, c'est-à-dire une **série de transformations** au terme desquelles le système revient à son état initial, la **somme algébrique** des quantités de chaleur (une quantité de chaleur est comptée positivement quand elle est reçue par le système, négativement quand elle est cédée) échangée par le système, et la somme algébrique des quantités de travail (**même convention de signe**) sont proportionnelles : $\int \delta Q : \int \delta W$ (au cours d'un cycle).

La constante de proportionnalité dépend seulement du système d'unités adopté pour mesurer **Q** et **W**.

L'énoncé suppose que soient formulées clairement les règles adoptées pour mesurer les quantités de chaleur, et affirme que le passage de la chaleur est un transfert d'énergie d'un corps à un autre et qu'il est équivalent à un certain travail (qui est une mesure de l'énergie transférée mécaniquement).

L'application rigoureuse de la formule implique que le système soit ramené dans les conditions initiales, c'est-à-dire qu'il effectue un cycle.

Si ce n'est pas le cas, $j\xi Q$ n'est pas égal à ξW et leur différence est égale à la différence d'énergie interne entre l'état initial et l'état final du système : $j\xi Q - \xi W = U_f - U_i = \Delta U$. D'où l'expression différentielle largement diffusée du **premier principe** $dU = j dQ = Dw$.

En mesurant les quantités de chaleur en unités mécaniques, on élimine le facteur j ($j = 1$).

III- Deuxième principe :

La formule de **Kelvin – Planck** affirme qu'il est imprévisible de construire une machine cyclique ayant comme effet de produire du travail en échangeant de la chaleur avec une source unique : c'est l'impossibilité du **mouvement perpétuel de deuxième espèce**.

Ce principe pose en effet une limite quantitative à la transformation de chaleur en travail : une partie de la chaleur absorbée par le système doit être rejetée et n'est donc pas transformée en travail.

En d'autres termes, pour du travail d'un système, il faut que celui-ci soit en contact avec au moins **deux sources** ; il est ainsi impossible de faire avancer un **bateau** uniquement en extrayant de la chaleur provenant de la **mer**.

Avant deux sources, l'expérience montre (en accord avec le **premier** et le **deuxième principe**) que l'on peut obtenir un **travail W**, en extrayant une quantité de **chaleur Q2** de la source chaude et en cédant une quantité de **chaleur Q1** à la source froide.

La quantité de chaleur transformée en travail est alors $W = Q2 - Q1$. Il en résulte que le rendement $r = W / Q2 - Q1$ est toujours inférieur à 1.

Une forme équivalente du **deuxième principe** est due à **Clausius** : elle affirme l'impossibilité de faire passer spontanément la chaleur d'un corps froid à un corps chaud.

Une autre formulation encore est celle du **théorème de Carnot**, équivalente aux formulations précédentes. Cette variété d'énoncés ne doit pas étonner, car le deuxième principe a une portée absolument générale, peut donc être associé à plusieurs phénomènes de nature différente.

Par **exemple** : dans le cas de **phénomènes irréversibles**, le deuxième principe indique le **sens de déroulement** des phénomènes.

Chacune des observations ainsi obtenues pourrait servir de point de départ à l'énonciation du deuxième. C'est de lui que dérivent directement ou indirectement les concepts de **température thermodynamique**, d'**entropie**, le **diagramme de Clapeyron**, les fonctions, les **fonctions de Helmholtz** et de **Gibbs**, etc.

IV- Troisième principe :

Principe énoncé en 1906 par **W. Nernst** et **M. Planck**, selon lequel l'entropie d'un système thermodynamique, quand la température s'approche de **zéro absolu**, tend vers valeur indépendante des autres paramètres du système (**pression, volume**, etc.). On peut donc choisir la **valeur zéro** pour l'entropie à température nulle.

A partir de ce principe, il est facile de démontrer qu'on ne peut atteindre le **zéro absolu** des températures.

La thermodynamique se fonde encore sur un autre principe appelé **principe zéro** de la thermodynamique, qui dit que si **deux systèmes** sont en équilibre thermique avec un **troisième système**, alors les **deux premiers systèmes** sont en équilibre entre eux.