

5. THERMODYNAMIQUE

5.1 Introduction

- La thermodynamique traite de l'énergie et de ses transformations, en particulier chaleur \Leftrightarrow travail mécanique
- Les principes thermodynamiques expriment des restrictions universelles que la nature impose à ses transformations
- La thermodynamique est une théorie extrêmement générale applicable à des systèmes possédant des caractéristiques mécaniques, chimiques ou physiques complexes (organismes vivants, Univers, ...).

5.2 Fonctions d'état, variables d'état

Dans un état d'équilibre thermodynamique, un système physique peut être décrit, à l'échelle macroscopique par un petit nombre de paramètres : les fonctions d'état.

Parmi celles-ci, certaines sont des grandeurs mesurables, les variables d'état :

- **N** : nombre de particules,
- **V** : volume du système,
- **T** : température,
- **P** : pression

Nous aborderons deux fonctions d'état :

- **U** : énergie interne,
- **H** : enthalpie

La variation des fonctions d'état ne dépend pas du chemin suivi. Ce qui n'est pas le cas d'autres grandeurs comme le travail, la chaleur (*qui ne sont donc pas des fonctions d'état*).

- Les relations liant ces grandeurs sont les **équations d'état** du système.

Exemples :

- équation d'état d'un gaz parfait
- équation d'état de minéraux dans le manteau terrestre

Remarque :

Parmi ces variables, on distingue les grandeurs **intensives** et **extensives** :

- **Grandeur intensive** : **ne dépend pas** de la taille du système (P, T, ρ , vitesse, ...)
 - **Grandeur extensive** : **dépend** de la taille du système (m, N, volume, charge, débit, ...)
-
- Parallèlement, la **physique statistique** essaye de rendre compte des lois fondamentales à partir de considérations microscopiques.

Exemple : la théorie cinétique des gaz

5.3 Premier Principe de la Thermodynamique

5.3.1 Énergies d'un système

L'énergie est un concept abstrait rendant compte de la faculté d'un système à se transformer. Cette grandeur, dont les dimensions sont $M L^2 T^{-2}$, se présente sous différentes formes : énergie mécanique, chaleur, travail, énergie chimique, électrique, ...

Pour un système, on distinguera l'énergie propre au système et celles que celui-ci est susceptible d'échanger avec l'extérieur.

5.3.1.1 Énergie propre à un système

L'énergie d'un système se décompose en :

- énergie interne **U**, liée aux interactions et mouvements entre les particules constitutives du système.

Elle est essentiellement liée aux liaisons chimiques intramoléculaires et à l'agitation thermique et correspond à l'énergie cinétique (désordonnée) des particules du système.

Elle concerne un aspect microscopique de l'énergie et on ne peut pas la quantifier directement.

- énergies externes dépendant de :
 - sa position : énergie potentielle E_p
 - son mouvement : énergie cinétique E_c

La somme $E_p + E_c$ est l'énergie mécanique

L'énergie totale d'un système est donc :

$$E = U + E_p + E_c$$

5.3.1.2 Énergies échangées par un système

Le système peut échanger de l'énergie avec son environnement extérieur sous deux formes :

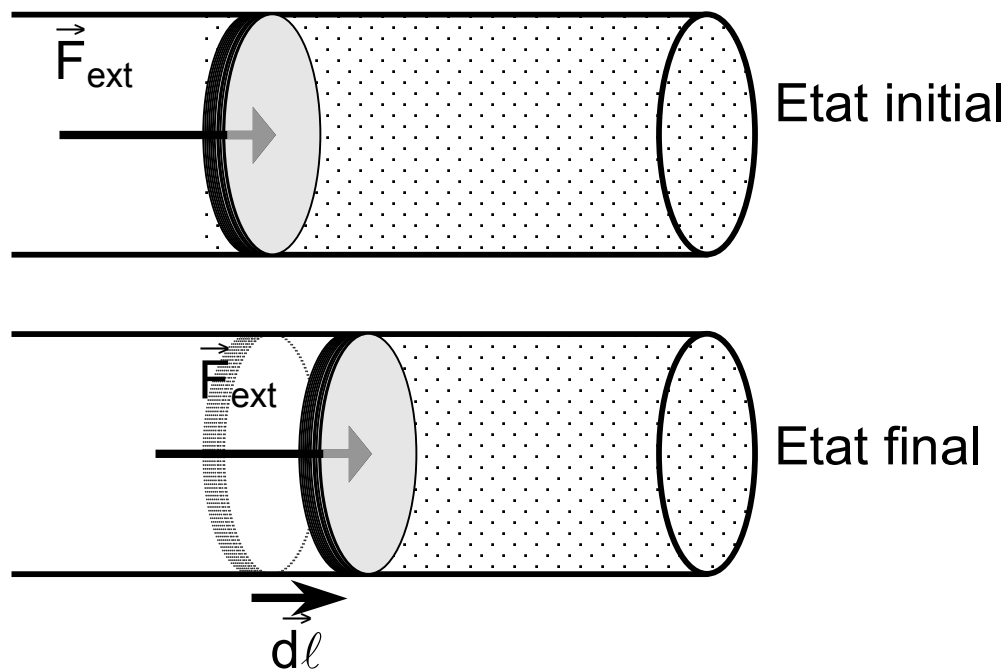
- travail,
- chaleur.

Travail d'une force extérieure : W

Lorsqu'une force extérieure est appliquée au système et que son point d'application se déplace ($d\vec{\ell}$), le travail élémentaire δW fourni au système est :

$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{\ell}$$

exemple : compression d'un gaz dans un piston



$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{\ell} = F_{\text{ext}} \cdot dl = p S dl$$

$$\delta W = -p dV$$

compression : $\delta W > 0$ car $dV < 0$

détente : $\delta W < 0$ car $dV > 0$

Chaleur : Q

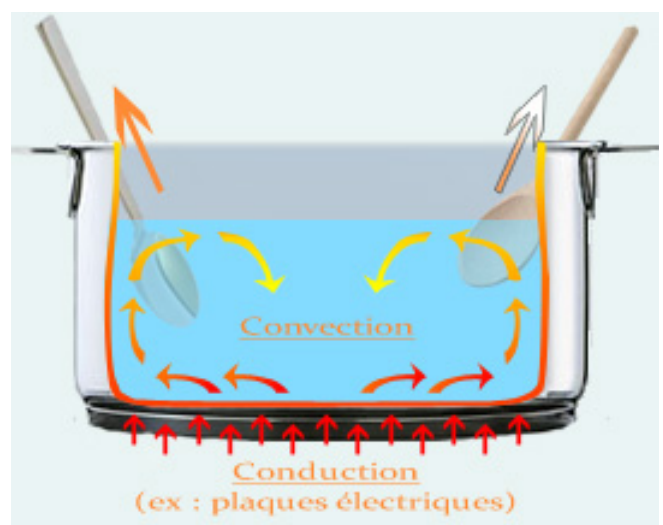
La chaleur rend compte de l'énergie microscopique transférée au système. Elle concerne les mêmes variables que l'énergie interne.

Un transfert de chaleur correspond à une variation du "désordre" microscopique.

Le transfert de chaleur est directement lié à la température : la chaleur ne peut passer que du système le plus chaud vers le système le plus froid

Elle est transmise essentiellement par trois processus d'échange thermique :

- rayonnement (Soleil),
- conduction thermique,
- convection



5.3.2 Premier principe

Le premier principe de la thermodynamique exprime la conservation de l'énergie de l'ensemble {système + milieu extérieur} pour un système fermé limité par une surface au travers de laquelle peuvent s'effectuer des échanges énergétiques.

Il s'écrit sous forme de bilan où, dans un repère galiléen, la variation d'énergie totale du système entre deux états 1 et 2 est égale à la somme des travaux et chaleurs reçus par le système pendant son évolution entre ces deux états :

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 ; \Delta E_c = E_{c2} - E_{c1} ; \Delta E_p = E_{p2} - E_{p1}$$

Le premier principe exprime l'équivalence entre les diverses formes d'énergie.

Examinons quelques cas particuliers :

- en mécanique, on néglige les effets thermiques (ΔU et Q n'apparaissent pas), le premier principe s'écrit alors :

$$\Delta E_c + \Delta E_p = W(\vec{F}_{\text{ext}}) \text{ théorème de l'énergie mécanique}$$

- si on s'intéresse à des transformations n'impliquant pas de variations d'énergie mécanique, le premier principe s'écrit :

$$\Delta U = W + Q$$

- si le passage de l'état 1 vers l'état 2 est **adiabatique** c.a.d. qu'il ne fait pas intervenir d'échange d'énergie avec l'extérieur, alors :

$$\Delta U = W \quad (Q = 0)$$

La variation d'énergie interne est alors due au travail des forces extérieures

- si le système n'est pas soumis au travail d'une force extérieure :

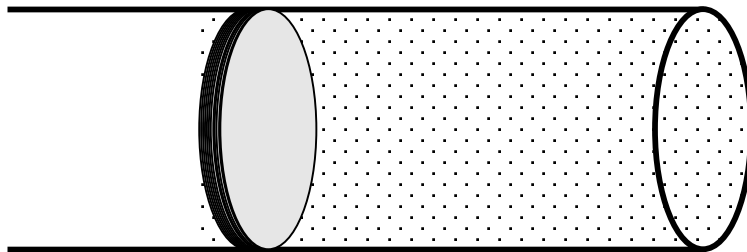
$$\Delta U = Q$$

Remarque :

- Les transformations dont il est question sont des transformations **quasistatiques** : pour lesquelles on passe par une succession d'états d'équilibre thermodynamique.

5.3.3 Transformations d'un gaz parfait

On considère un volume de gaz considéré comme parfait dans une enceinte.



On peut y faire varier p , V , T , avec ou sans échange de chaleur.

L'équation d'état de ce gaz est :

$$p V = n R T$$

Au cours d'une transformation quasistatique due à une variation des paramètres (p , V , T), la variation

d'énergie interne de ce gaz peut s'écrire de plusieurs manières :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

- le symbole $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V$ est appelé **dérivée partielle** de la fonction U par rapport à la seule variable p, la variable V étant considérée comme constante.

Cette quantité représente le taux de variation de U quand la pression varie à volume constant.

La quantité $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp\right]$ représente la variation de U(p,V) quand la pression varie de la quantité dp.

- Les variables p, V et T étant liées par l'équation d'état, seules 2 variables parmi 3 sont nécessaires pour décrire la variation de U.

5.3.3.1 Transformation isochore d'un G.P. (à volume constant)

Seules les variables p et T varient.

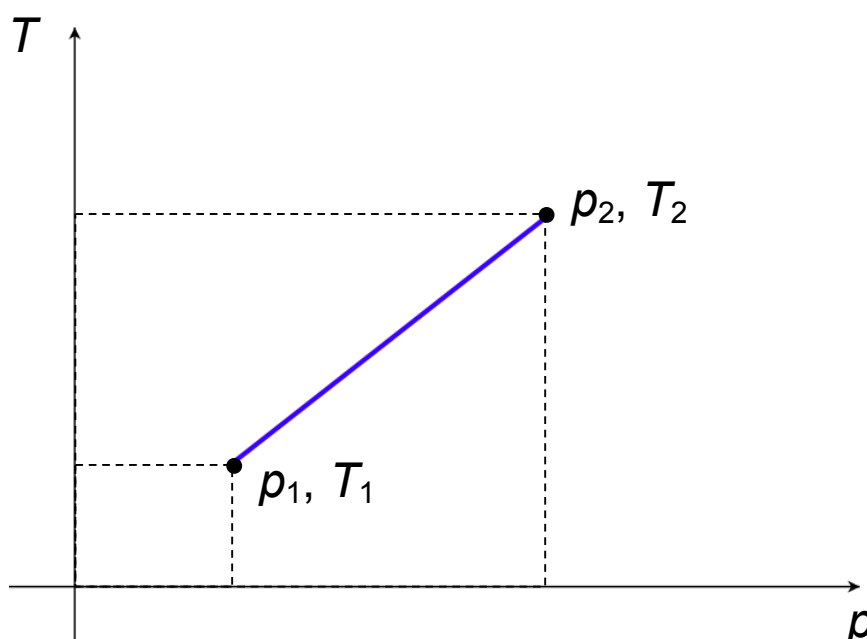
Comme le volume est constant, le travail des forces de pression extérieures est nul : le système passe d'un état 1 à un état 2 en échangeant de la chaleur.

• Quel est le lien entre les variables p et T ?

L'équation d'état peut s'écrire :

$$\frac{n R T}{p} = V = C^{\text{te}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{T}{p} = C^{\text{te}} \quad \Leftrightarrow \frac{T_1}{p_1} = \frac{T_2}{p_2} \quad (\text{Loi de Gay-Lussac})$$



- **Quelle est la variation d'énergie interne ?**

La variation d'énergie interne est égale à la chaleur reçue à volume constant :

$$\Delta U = Q + \cancel{W} = Q_V$$

- **Capacité calorifique**

On définit la capacité calorifique à volume constant C_V par :

$$C_V = \frac{\delta Q}{\delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{en J K}^{-1})$$

Ou encore :

$$\delta Q = C_V \delta T$$

C_V représente la quantité de chaleur à fournir au système pour élever sa température de 1 K.

Comme pour un gaz parfait :

$$U = N i \frac{k_B T}{2} = \frac{i}{2} n RT \quad \text{rappel : } k_B = \frac{R}{N_A}$$

avec $i = 3$ (monoatomique) ou 5 (gaz diatomique)

On a donc : $C_V = \frac{i}{2} n R$

5.3.3.2 Transformation isobare d'un G.P.

(à pression constante)

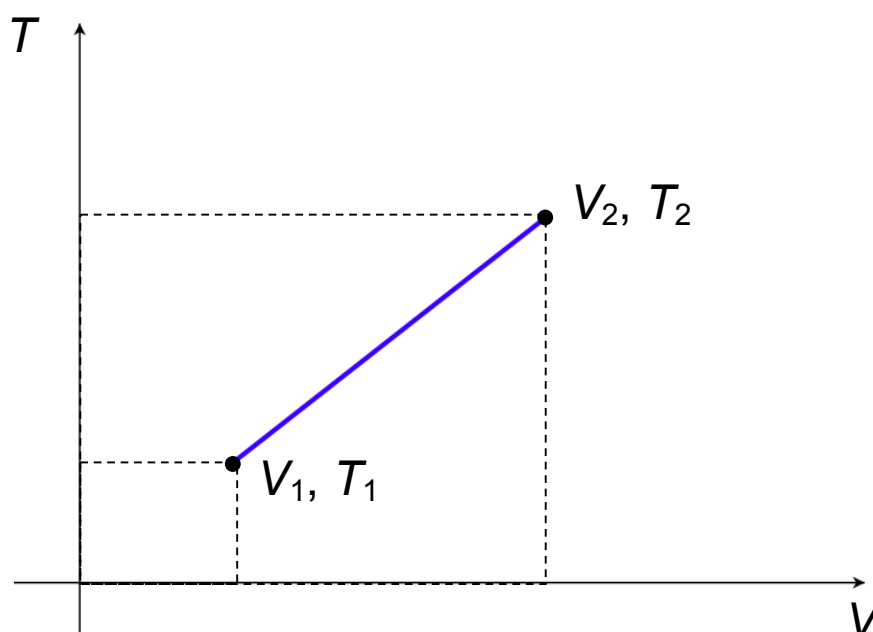
Seules les variables V et T varient, le système passe d'un état 1 à un état 2 en échangeant de la chaleur et du travail par l'intermédiaire des forces de pression extérieures.

• **Quel est le lien entre les variables V et T ?**

L'équation d'état peut s'écrire :

$$\frac{n R T}{V} = p = C^{\text{te}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{T}{V} = C^{\text{te}} \quad \Leftrightarrow \frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2} \quad (\text{Loi de Charles})$$



- **Quelle est la variation d'énergie interne ?**

La pression étant constante et égale à la pression extérieure, le travail **reçu** par le système est donné par le premier principe :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = - p_{\text{ext}} (V_2 - V_1) + Q$$

d'où la chaleur reçue :

$$\begin{aligned} Q &= (U_2 - U_1) + p_{\text{ext}} (V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + p_{\text{ext}} V_2) - (U_1 + p_{\text{ext}} V_1) \end{aligned}$$

On définit ainsi une nouvelle fonction d'état, **l'enthalpie** : $H(U, p, V)$:

$$H = U + pV$$

- À pression constante, la chaleur mise en jeu, qui n'est pas une fonction d'état, devient égale à la variation de la fonction d'état enthalpie H :

$$Q = H_2 - H_1$$

- La variation de cette fonction ne dépend que de l'état final et de l'état initial du système et est indépendante du chemin suivi par la transformation.
- L'enthalpie est une fonction d'état intervenant dans les cas très courants de transformations effectuées à l'air libre, à pression atmosphérique constante (ne concerne pas seulement les GP)

Pour un volume de gaz parfait contenant N atomes, l'enthalpie est :

$$H = U + pV = N i \frac{k_B T}{2} + N k_B T = \left(\frac{i + 2}{2} \right) N k_B T$$

avec $i = 3$ (monoatomique) ou 5 (gaz diatomique)

$$H = \left(\frac{i + 2}{2} \right) n R T \quad \text{rappel : } k_B = \frac{R}{N_A}$$

- On définit la capacité calorifique à pression constante C_P par :

$$C_P = \frac{\delta Q}{\delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (\text{en J K}^{-1})$$

Soit :
$$C_P = \left(\frac{i + 2}{2} \right) n R$$

avec $i = 3$ (monoatomique) ou 5 (gaz diatomique)

Remarques :

• on définit $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ toujours > 1 (gaz réels)

• C_P et C_V sont reliés de par la relation :

$$C_P - C_V = nR \quad \text{et} \quad \frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{i + 2}{i} \right)$$

5.3.3.3 Transformation isotherme d'un G.P. (à température constante)

Seules les variables p et V varient, le système passe d'un état 1 à un état 2 en échangeant de la chaleur et l'environnement impose sa température.

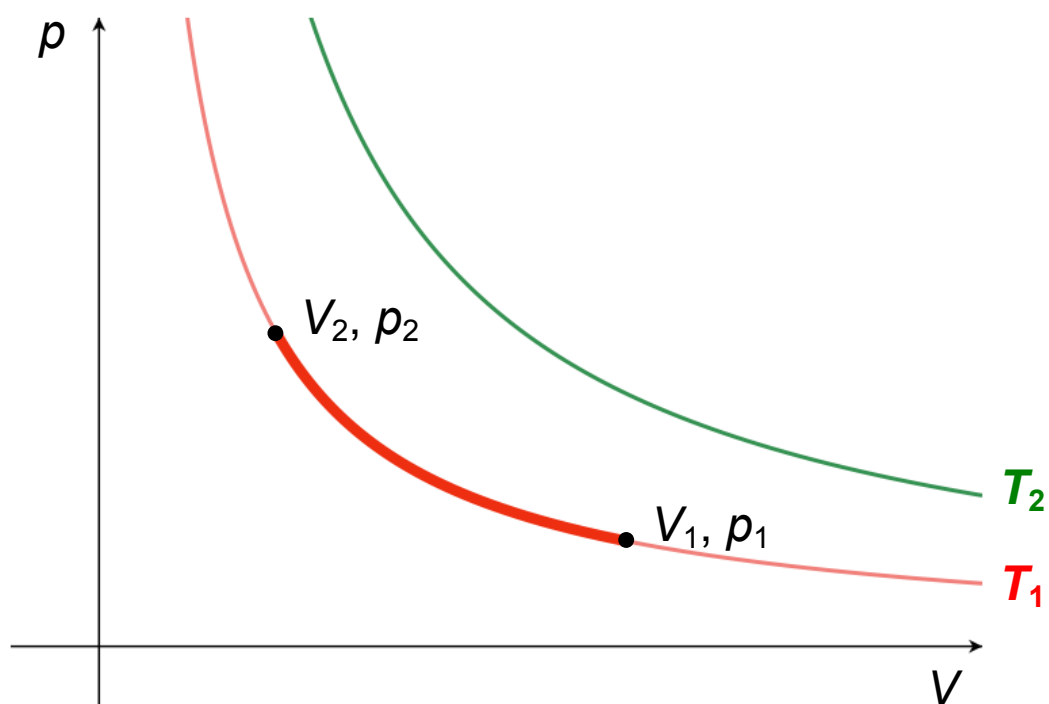
- Quel est le lien entre les variables p et V ?

L'équation d'état peut s'écrire :

$$p V = n R T = C^{\text{te}}$$

$$\Leftrightarrow pV = C^{\text{te}} \quad \Leftrightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (\text{Loi de Boyle-Mariotte})$$

(1662) (1676)



- **Quelle est la variation d'énergie interne ?**

Pour un gaz parfait : $U = \frac{i}{2} n RT$,

\Rightarrow si $T = C^{te}$ alors $\Delta U = 0$ (Loi de Joule)

$\Rightarrow W = -Q$

La chaleur reçue par le gaz est égale au travail des forces de pression.

On peut calculer le travail des forces de pression.

$$W = - \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} p \, dV = - \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} \frac{N k_B T}{V} \, dV = N k_B T \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

- Ce terme est : > 0 pour une compression
 < 0 pour une détente

5.3.3.4 Transformation adiabatique d'un G.P. (sans échange de chaleur avec l'extérieur)

$$Q = 0$$

Deux possibilités pour réaliser ce type de transformation :

- la paroi est imperméable à tout transfert de chaleur,
- la transformation est plus rapide que les transferts de chaleur

- **Les variables p, V et T varient**
- **Quel est le lien entre les variables p, V et T ?**

$$U = \frac{i}{2} n RT = \frac{i}{2} pV$$

$$dU = d\left(\frac{i}{2}pV\right) = \frac{i}{2} dp V + \frac{i}{2} p dV$$

D'autre part :

$$\delta Q = dU - \delta W$$

$$= \frac{i}{2} dp V + \frac{i}{2} p dV + p dV$$

$$= \frac{i}{2} dp V + \left(\frac{i+2}{2} \right) p dV$$

comme $\delta Q = 0$, il vient :

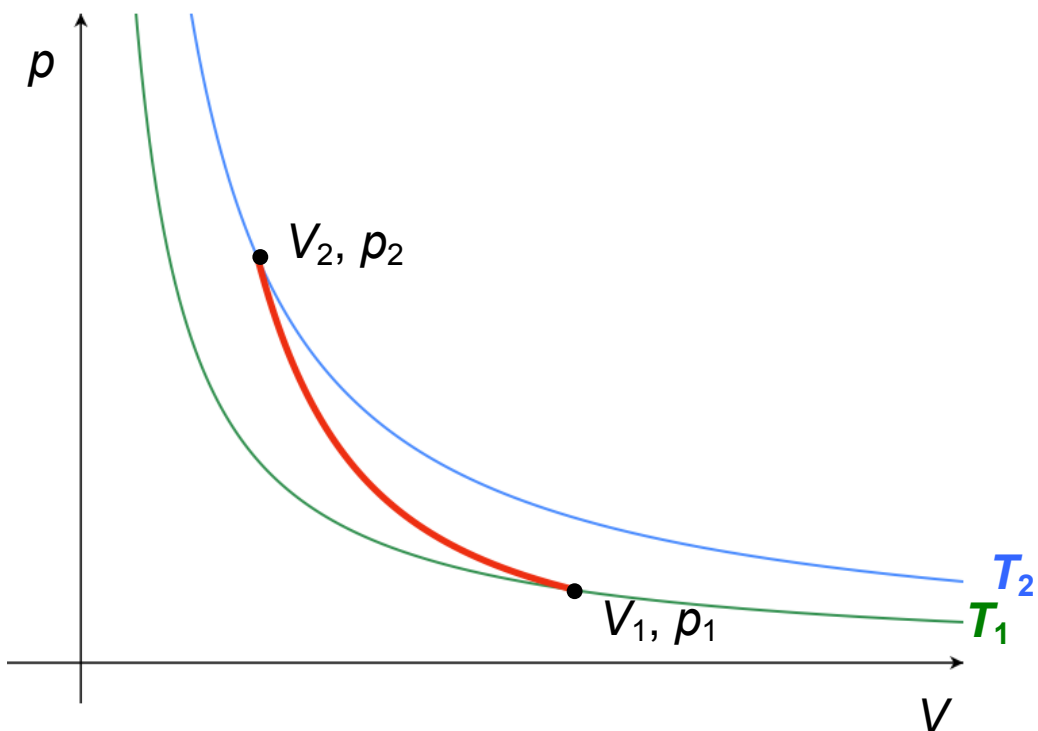
$$\left(\frac{i+2}{i} \right) \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

en remplaçant $\left(\frac{i+2}{i} \right) = \frac{C_P}{C_V} = \gamma$, l'équation s'intègre :

$$\gamma \ln(V) + \ln(p) = C^{\text{te}}$$

$$\Leftrightarrow pV^\gamma = C^{\text{te}} \quad (\text{Loi de Laplace})$$

$$\Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$$



- Quelle est la variation d'énergie interne ?

$$\Rightarrow \Delta U = \frac{i}{2} N k_B T_f - \frac{i}{2} N k_B T_i = \frac{i}{2} N k_B T_i \left(\left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} - 1 \right)$$

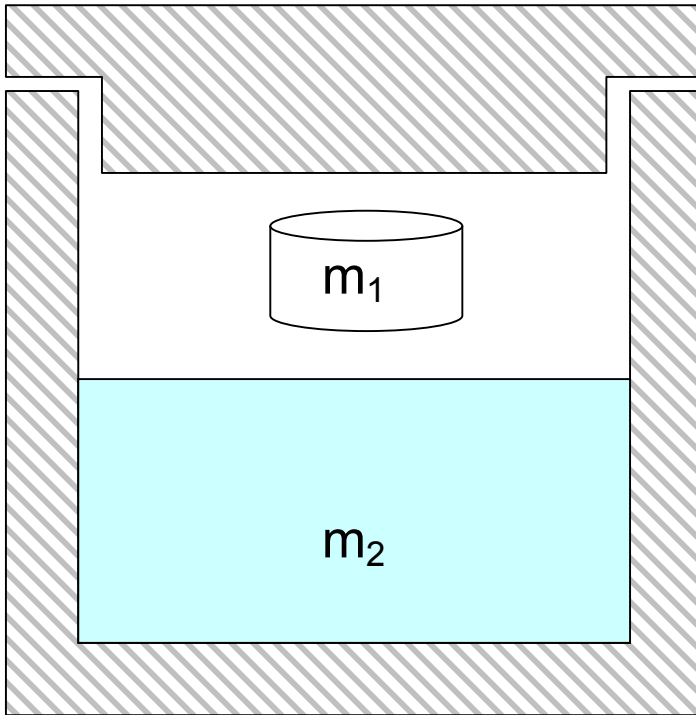
$$Q = 0 \quad \Rightarrow \quad W = \Delta U$$

4.2.1 Échanges de chaleur entre solides et liquides

On s'intéresse aux échanges thermiques entre corps liquides et solides.

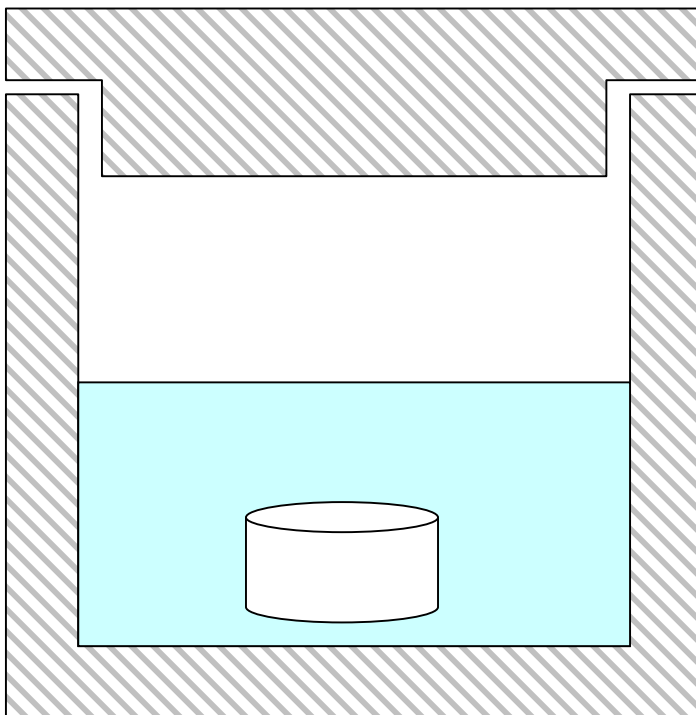
- Ces transformations ont généralement lieu à pression constante (pression atmosphérique).
- D'autre part, comme les coefficients de dilatation thermique des corps considérés sont faibles, on peut faire l'approximation d'une transformation à volume constant.

Ainsi en pratique, on confondra les capacités thermiques à pression et volume constants pour les solides et les liquides.



État initial : solide m_1 , C_1 , T_1

liquide m_2 , C_2 , T_2



État final : solide m_1 , C_1 , T_{eq}

liquide m_2 , C_2 , T_{eq}

La conservation de l'énergie se traduit par le fait que les températures des deux corps vont évoluer vers une température d'équilibre T_{eq} .

La chaleur cédée par le corps le plus chaud est reçue par le corps le plus froid.

En effet, le travail fourni est nul et comme l'enceinte du calorimètre est isolante, la transformation est considérée comme adiabatique.

$$\Rightarrow Q = 0 = \Delta Q$$

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

$$\Leftrightarrow m_1 C_1 (T_1 - T_{\text{eq}}) + m_2 C_2 (T_2 - T_{\text{eq}}) = 0$$

En pratique, le calorimètre intervient dans la transformation, il prend une certaine quantité de chaleur.