

THERMODYNAMIQUE

Lecture 1



LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

et l'étude des corps purs

Équipe
pédagogique

Xavier DARAIGNEZ xavier.daraign@enit.fr
Karl DELBÉ karl.delbe@enit.fr
Jean-Yves PARIS jean-yves.paris@enit.fr

LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

et l'étude des corps purs réels

Sommaire

I. BILAN D'ÉNERGIE entre deux états d'équilibre connus

I.1. Le premier principe de la thermodynamique	1
--	---

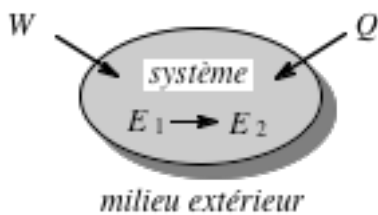
Image de couverture (filigrane) : machine de Watt (1776)

I. BILAN D'ÉNERGIE

entre deux états d'équilibre connus

I.1. Le premier principe de la thermodynamique

a) Énoncé du premier principe



Le premier principe de la thermodynamique généralise la notion de **conservation de l'énergie**.

Lors d'une transformation entre **deux états d'équilibre**, la variation d'énergie ΔE du système est la somme algébrique¹ des énergies thermique Q et non thermique W (les travaux des forces extérieures²) échangées par le système avec le milieu extérieur :

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = W + Q$$

- **Système au repos**

Pour un système au repos, énergie cinétique et énergie potentielle ne varient pas, on obtient donc :

$$\Delta U = W + Q$$

Pour des états d'équilibre infiniment proches, le premier principe peut s'écrire sous forme différentielle :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

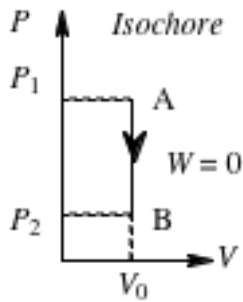
b) Énergie interne

- **Transformation isochore**

Lors d'une transformation à volume constant d'un système gazeux en vase clos, le travail de forces de pres-

¹ Travail et chaleur peuvent être des quantités de **signe** positif ou négatif.

² Forces autres que celles « dérivant d'un potentiel ». Ainsi, le travail du **poinds** du système (lié à l'énergie potentielle de gravité) n'est pas à prendre en compte dans W car il est déjà comptabilisé dans E_m .



sion est nul. Le premier principe implique donc que la chaleur échangée Q_v est égale à la **variation d'énergie interne** du système³ :

$$W = 0 \quad \text{d'où} \quad Q_v = \Delta U_v \quad \text{soit} \quad \Delta U_v = C_v \Delta T$$

Ainsi, une transformation isochore permet de mesurer expérimentalement la *variation* d'énergie interne d'un système⁴.

- **Transformation élémentaire réversible quelconque**

Pour une transformation élémentaire (réversible) quelconque passant de (P, V, T) à $(P+dP, V+dV, T+dT)$, la quantité de chaleur échangée peut s'exprimer à partir d'une transformation isochore moyennant une correction de volume :

$$\delta Q = C_v dT + l dV$$

L'énergie interne $U = U(T, V)$ s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (\text{premier principe})$$

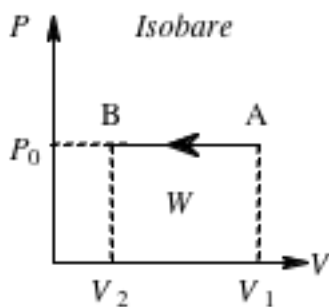
$$dU = \delta Q - P dV \quad (\text{transformation réversible})$$

$$dU = C_v dT + (l - P) dV$$

$$U = U(T, V) \quad \text{d'où}$$

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

c) Enthalpie



- **Transformation isobare**

Lors d'une transformation à pression constante, la quantité de chaleur échangée est égale à :

$$Q_p = \Delta U - W \quad \text{avec} \quad W = -P_0 \Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + P_0 \Delta V = (U_2 - U_1) + P_0 (V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + P_0 V_2) - (U_1 + P_0 V_1)$$

$$\text{Comme } P_0 = P_1 = P_2, \text{ on a : } Q_p = \Delta(U + PV)$$

On définit l'enthalpie d'un système comme :

$$H = U + PV$$

Ainsi, la quantité de chaleur échangée lors d'une transformation isobare est assimilée à une **variation d'enthalpie** :

$$Q_p = \Delta H_p \quad \text{d'où} \quad \Delta H_p = C_p \Delta T$$

L'enthalpie H , comme l'énergie interne U , est une

³ Dans ce cas (à volume constant), l'énergie interne ne dépend que de la température.

⁴ L'énergie interne s'exprime en joules (J) et n'est donc définie qu'à une constante additive près.

fonction d'état⁵ ayant la dimension d'une énergie (J). Une variation d'enthalpie tient donc compte de la variation de volume du système lorsque la température change autrement dit : *on n'a plus besoin de calculer les travaux des forces de pression dans le bilan énergétique.*

Dans le cas d'un **solide** ou d'un **liquide**, le travail des forces de pression peut souvent être négligé (états condensés peu compressibles d'où $\Delta V = 0$), alors :

$$W = 0 \quad \text{et} \quad C_v = C_p \quad \text{d'où} \quad \Delta U = \Delta H = C \Delta T$$

• **Transformation élémentaire réversible quelconque**

Pour une transformation élémentaire (réversible) quelconque passant de (P, V, T) à $(P+dP, V+dV, T+dT)$, la quantité de chaleur échangée peut s'exprimer à partir d'une transformation isobare moyennant une correction de pression :

$$\delta Q = C_p dT + h dP$$

L'enthalpie $H = H(T, P)$ s'écrit :

$$dH = d(U + PV) \quad \text{soit} \quad dH = dU + P dV + V dP$$

$$dH = \delta Q + V dP \quad (\text{transformation réversible})$$

$$dH = C_p dT + (h + V) dP$$

Les termes C_v , C_p , l et h sont appelés les **coefficients calorimétriques** du gaz. Ces coefficients ne sont pas indépendants, en effet on montre que⁶ :

$$h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad \text{et} \quad l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

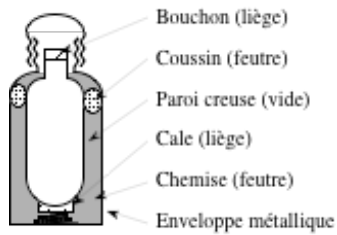
d) Transformations adiabatiques

Une transformation est dite **adiabatique** s'il n'y a **aucun transfert thermique** entre le système et le milieu extérieur (le système est *thermiquement* isolé). Dans ces conditions, le premier principe donne :

$$Q = 0 \quad \text{d'où} \quad \Delta U = W$$

⁵ U étant une fonction d'état, P et V des variables d'état alors $H = U + PV$ est une **fonction d'état**. Sa différentielle dH , pour une transformation infinitésimale, est une différentielle totale. L'enthalpie n'est pas définie uniquement pour les transformations isobares : en tant que fonction d'état H ne dépend que de l'état initial et de l'état final (et pas du type de transformation).

⁶ On montre également que les coefficients calorimétriques sont liés aux **coefficients thermoélastiques** par la relation : $C_p - C_v = T V \alpha^2 \chi_T$ (« relation de Mayer généralisée »). Les coefficients C_p (capacité thermique à pression constante), α (coefficient de dilatation isobare) et χ_T (coefficient de compressibilité isotherme) fournissent **trois coefficients thermodynamiques** indépendants du système. Les autres coefficients thermodynamiques C_v , l , h et β sont alors fonction des trois premiers.



Vase Dewar (bouteille « thermosTM »)

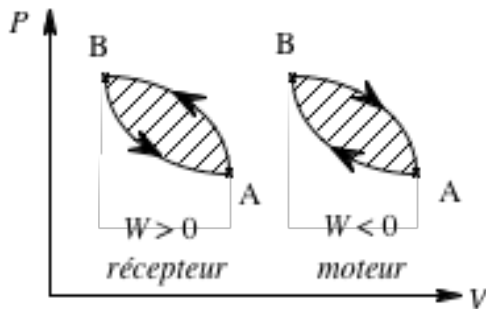
Les échanges thermiques sont souvent relativement lents comparés aux autres échanges énergétiques. En particulier, un **système calorifugé**, autrement dit séparé du milieu extérieur par des matériaux qui conduisent faiblement la chaleur⁸, réduit considérablement les échanges thermiques avec le milieu extérieur⁹.

e) Transformations cycliques

Une **évolution cyclique** se caractérise par un état final identique à l'état initial. La variation d'énergie interne est donc nulle :

$$\Delta U = U_f - U_i = 0$$

Par ailleurs, le **travail** est représenté par l'**aire du cycle** dans un diagramme $P(V)$:



— un **cycle récepteur** ($W > 0$) correspond à un cycle décrit dans le *sens trigonométrique*,

— un **cycle moteur** ($W < 0$) correspond au *sens horaire*.

La chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur au cours d'un cycle est donc :

$$Q = -W$$

⁷ Bien faire la distinction entre **transformation adiabatique** (pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur) et **transformation isotherme** (pas de variation de température du système). Une transformation adiabatique implique que la température du système varie (souvent très fortement) alors qu'une transformation isotherme n'est possible que si elle échange de la chaleur avec le milieu extérieur afin de maintenir sa température toujours constante.

⁸ Polystyrène expansé, laine de verre...

⁹ Une paroi interdisant tout échange de chaleur (adiabatique ou « **athermane** ») possède les propriétés suivantes :

- **Isolée** : pas d'échange de chaleur par conduction,
- **Étanche** : pas d'échange de matière donc pas d'échange de chaleur par convection,
- **Réfléchissante** : pas d'échange par rayonnement.

Au contraire, une paroi conduisant facilement la chaleur est qualifiée de « **diathermane** ».

Enfin, si une transformation est rapide, les transferts thermiques n'ont pas le temps de se produire et le système peut être considéré comme thermiquement isolé même si les parois ne sont pas calorifugées.

