

# Chapitre 1. Rappel des principes de la thermodynamique

## 1.1 Introduction

La thermodynamique est née vers les années 1820, au dépit de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur les machines thermiques construites la relation entre les phénomènes thermiques et dynamiques, d'où son nom. Ainsi elle représente une science fondamentale applicable dans un très grand nombre de situations, que ce soit dans le domaine de la mécanique, celui de la physique ou celui de la chimie. Elle permet d'analyser les transformations de systèmes aussi divers que des moteurs ou des corps en réactions chimiques en relation avec leurs échanges de matière et d'énergie avec l'environnement. Plus particulièrement, il est possible d'affirmer que cette science est à la base de l'énergétique, puisqu'elle sert à décrire et à analyser le fonctionnement des systèmes énergétiques et d'en rechercher les fonctionnements optimisés.

Les notions théoriques de base de la thermodynamique sont la chaleur, la température, l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie et la réversibilité.

### 1.1.1 Notion de température

La notion de température trouve son origine dans la sensation de chaud ou froid que nous ressentons lorsque nous touchons un objet. Pour évaluer une température, nous ferons appel aux phénomènes physiques qui accompagnent les variations de température. Exemple : la dilatation du mercure avec la température.

#### 1.1.1.1 Echelles centésimales

Les échelles centésimales sont fondées sur deux états fondamentaux: 0°C, la température de fusion de la glace et, 100°C, la température de la vapeur d'eau bouillante pour la pression atmosphérique. L'intervalle 0 à 100°C est divisé en cent parties égales dont chacune définit un degré de l'échelle centigrade.

On utilise souvent la dilatation linéaire du mercure. Le volume du mercure est lié à la température  $T$  par la relation :

$$T = \frac{(V - V_0)}{(V_{100} - V_0)} \cdot 100 \quad (1.1)$$

Où  $V_0$  est le volume du mercure à  $T = 0^\circ\text{C}$  et  $V_{100}$  est le volume du mercure à  $T = 100^\circ\text{C}$ .

### 1.1.1.2 Echelle absolue

Les moyens de mesure de température basés sur la dilatation de la matière ne peuvent pas être utilisés sur une très large range de températures. Echelle de Kelvin est une échelle thermodynamique absolue qui commence de 0K correspondant à  $-273,15^\circ\text{C}$ . Cette valeur est une limite inférieure que l'on peut en principe jamais atteindre. Les températures sur cette échelle sont mesurées en utilisant des thermomètres à volume constant, qui ont des bulbes contenant des gaz, généralement, hydrogène ou hélium. Ces thermomètres sont basés sur le principe : à petite volume, la variation entre la température et la pression est une relation linéaire.

$$P = P_0(1 + \beta T), \quad P_0 : \text{Pression initiale et } \beta = \frac{1}{273,15} \quad (1.2)$$

Cette relation peut être déduite à partir de la loi des gaz parfait à  $V = \text{constante}$ .

Dans les relations thermodynamiques, on utilise toujours les températures absolues que nous indiquons par le symbole  $T$ .

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \quad (1.3)$$

Certains thermomètres sont fondés sur la variation du volume d'un gaz maintenu à pression constante.

$$V = V_0(1 + \alpha T) ; \quad \alpha = \frac{1}{273,15} \quad (1.4)$$

### 1.1.2 La chaleur

Tout comme le travail mécanique, la chaleur est une forme de l'énergie. Un système matériel peut recevoir ou céder de la chaleur comme il peut recevoir ou céder une énergie mécanique. La chaleur est donc une forme d'énergie et comme telle, elle peut s'exprimer en joules (J).

A. *Chaleur latente*: On appelle chaleur latente de changement d'état d'une substance, la quantité de chaleur  $L$  nécessaire pour effectuer, à température constante, le changement d'état de masse du corps, la pression restant constante et égale à la pression d'équilibre entre les deux états.

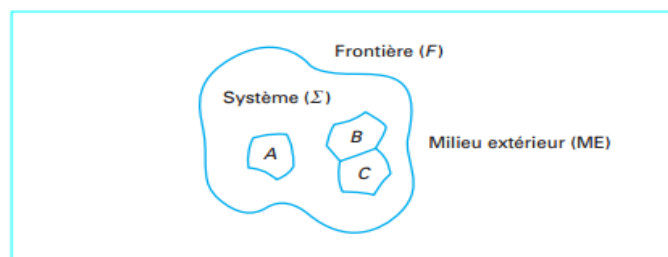
$$Q_{lat} = m.L \quad [L] = J.kg^{-1} \quad (1.5)$$

B. *Chaleur sensible*: La chaleur sensible est l'énergie associée à un changement de température.

$$Q_{sens} = m.C.\Delta T \quad (1.6)$$

### 1.1.3 Systèmes thermodynamiques

Un système thermodynamique ( $\Sigma$ ) est un corps, ou un ensemble de corps de masse déterminée, ou encore plus généralement une portion de l'Univers parfaitement déterminée, où se produisent les transformations à étudier (figure 1). Tout ce qui n'appartient pas au système est appelé milieu extérieur (ME). La frontière (F) entre le système ( $\Sigma$ ) et le milieu extérieur (ME) peut être matérielle ou virtuelle.



**Fig 1.** Système quelconque avec sa frontière le séparant de son milieu extérieur

#### a. *Système thermodynamique isolé*

Un système thermodynamique est isolé lorsque son enveloppe interdit tout transfert avec le milieu extérieur. Dans ce cas, il n'existe aucune relation entre les phénomènes qui se produisent au sein du système et ceux qui se produisent à l'extérieur. Cette notion n'a ainsi qu'une valeur relative.

### **b. Système thermodynamique fermé**

Un système thermodynamique est fermé lorsque son enveloppe interdit tout transfert de matière avec le milieu extérieur, toutefois les transferts d'énergie sont possibles. Le gaz dans un piston-cylindre est considéré comme un système fermé.

Donc, la masse totale d'un système fermé reste constante.

**Note :** un système thermodynamique isolé est un cas particulier de système fermé.

### **c. Système thermodynamique ouvert**

Un système thermodynamique est ouvert lorsque son enveloppe autorise des transferts de l'énergie et de matière avec le milieu extérieur (turbine, pompes, tuyères, etc).

## **1.1.4 Grandeurs d'état**

### **1.1.4.1 État thermodynamique d'un système**

L'ensemble des valeurs de toutes les propriétés mesurables d'un système thermodynamique et, par conséquence, de toutes les propriétés définies à partir de celles-ci, définit l'état thermodynamique de ce système. Ces propriétés sont appelées grandeurs ou variables d'état (exemple : volume, température, pression, intensité, tension électrique, densité, indice de réfraction, viscosité, etc.).

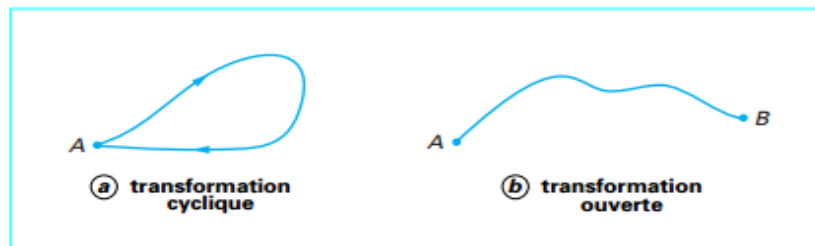
### **1.1.4.2 Grandeurs ou variables d'état extensives et intensives**

- A. Les grandeurs d'état extensives sont caractérisées par le fait que leurs valeurs dépendent de la « taille » du système (volume, masse, résistance électrique...).
- B. Les grandeurs d'état intensives caractérisées par le fait que leurs valeurs sont indépendantes de la quantité de matière constituant le système uniforme. Ce sont des grandeurs locales, définies en chaque point du système (température, pression, la viscosité, masse volumique...).

### 1.1.5 Transformations et état d'équilibre d'un système

On dit qu'un système subit une transformation et un processus, lorsque son état change : changement de la grandeur de l'une de ses propriétés d'états.

Une transformation est dite cyclique ou fermée, si le système évolue d'un état d'équilibre "A" pour revenir dans ce même état à la fin de la transformation. Une transformation est dite ouverte lorsque l'état d'équilibre final "B" est différent de l'état initial A (figure 4).



**Fig 2.** Transformation cyclique et transformation ouverte

Un système est dit en état d'équilibre lorsqu'il ne se produit aucune modification du système au cours du temps. L'équilibre est stable si, après une évolution fortuite faible du système, celui-ci revient à l'équilibre spontanément sans intervention extérieure.

#### Exemples de conditions d'équilibre

- *Équilibre mécanique*

Dans le cas d'un système solide indéformable, l'équilibre mécanique est réalisé si le torseur des efforts appliqués au solide est nul:

$$\sum \vec{F} = \vec{0} \quad (1.7)$$

- *Équilibre thermique et principe d'ordre zéro*

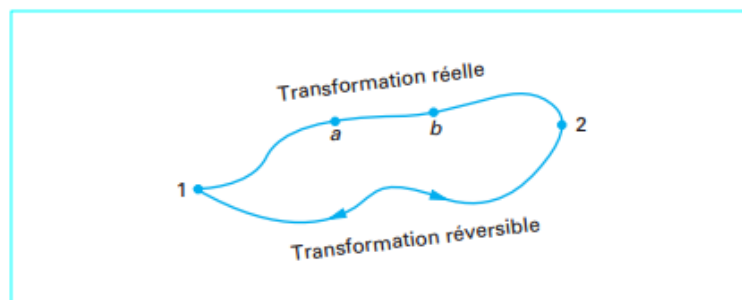
L'équilibre thermique d'un système exige l'égalité de la température de toutes les particules macroscopiques du système.

Le principe thermodynamique d'ordre zéro peut être énoncé comme suit :

"Deux corps A et C en équilibre thermique avec un troisième corps B sont en équilibre thermique entre eux".

### 1.1.6 Transformations réversibles et irréversibles

Soit une transformation réelle ouverte qui fait passer le système d'un état d'équilibre (1) à un état d'équilibre (2) (figure 5). Généralement les états successifs, par lesquels passe le système au cours de la transformation, tels que "a" et "b", ne sont pas des états d'équilibre. Cependant, en thermodynamique, on utilise des transformations théoriques qui font passer le système de l'état (1) à l'état (2) par une succession d'états d'équilibre. Ces transformations sont dites transformations réversibles.



**Fig 3.** Schématisation de deux transformations entre deux états d'équilibre 1 et 2

Pratiquement, on peut affirmer que toutes les transformations réelles sont irréversibles, car elles effectuées avec des déséquilibres plus ou moins importants pour avoir une cinétique de transformation non nulle.

D'une autre part, dans la pratique, une transformation peut approcher la réversibilité si elle est effectuée aussi lentement que possible (puisque l'état d'équilibre doit être réalisé à tout moment) et si les frottements sont négligeables. En effet, les frottements constituent une cause essentielle d'irréversibilité car, quel que soit le sens de la transformation, leurs effets ne changent pas de signe. Exemple : dans le cas de la détente ou de la compression d'un gaz par un piston, les frottements produisent une élévation locale de température quel que soit le sens de la transformation.

Habituellement, on représente les transformations subies par un système sur un diagramme. Dans le cas d'un fluide pur homogène, système à deux variables

indépendantes, le diagramme peut se construire en prenant comme coordonnées la pression  $P$  et le volume massique  $v$ . C'est le diagramme de *Clapeyron*. Dans un tel diagramme, les états d'équilibre correspondent à un point figuratif.

### 1.1.7 Les formes d'énergies

L'énergie peut exister sous plusieurs formes. Le traitement des systèmes thermodynamiques à l'échelle macroscopique aurait besoin la connaissance d'une gamme très variée de formes d'énergie, à savoirs, thermique, cinétique, potentielle, interne, chimique, électrique, magnétique et nucléaire. L'énergie totale du système, indiquée suivant le symbole  $E$ , est la somme de ces énergies.

#### 1.1.7.1 Energie interne

L'énergie interne  $U$  est l'énergie totale  $E$  du système de laquelle on a enlevé l'énergie cinétique macroscopique totale  $E_c^M = \sum_i m_i v_i^2 / 2$  et l'énergie potentielle des forces extérieures qui dérivent d'une énergie potentielle  $E_{p,ex}$  :

$$U = E - (E_c^M + E_{p,ex}) \quad (1.8)$$

#### 1.1.7.2 Energie cinétique

L'énergie qu'obtient un système comme résultats des mouvements relatifs. L'énergie cinétique de la masse d'un corps donné qui se déplace à la vitesse  $v$  s'exprime par :

$$E_c = mv^2/2 \quad (1.9)$$

Pour un corps en rotation avec une vitesse angulaire  $\omega$ . L'énergie cinétique s'écrit :

$$E_c = I\omega^2/2; \quad I \text{ est le moment d'inertie de ce corps.}$$

#### 1.1.7.3 Energie potentielle

C'est l'énergie qui possède un système suite à son élévation dans un champ gravitationnel, elle est exprimée par la relation suivante :

$$E_p = mgz \quad (1.10)$$

Où  $g$  est la pesanteur et  $z$  l'élévation par rapport à un repère que nous choisissons.

## 1.1.8 Transformations énergétiques

### 1.1.8.1 Echange d'énergie par travail

Le travail que reçoit, algébriquement, un système  $S$ , à travers la surface qui le délimite, est celui des forces qui s'exercent sur cette surface. Il exprime un échange d'énergie, par l'intermédiaire de ces forces, entre le système et l'extérieur.

Le travail est défini comme la force  $F$  agissant sur un certain déplacement  $x$ . Autrement dit :

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{x} \quad (1.11)$$

Illustrons la définition thermodynamique du travail par cet exemple :

Un gaz est contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile. En exerçant une force pressante  $F$  sur le piston, le gaz reçoit de l'énergie par travail de cette force. Si le gaz se détend, il repousse le piston en perdant de l'énergie par travail de la force pressante qui s'exerce sur le piston.

Dans le cas général (transformation réversible ou irréversible), en introduisant  $\vec{F} = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot \vec{n}$  dans l'équation (1.11), on peut écrire :

$$W_{2 \rightarrow 1} = \int_2^1 P_{\text{ext}} S n \cdot d\vec{x} = - \int_2^1 P_{\text{ext}} dV \quad (1.12)$$

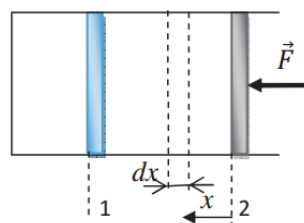


Fig 4. Travail fourni pour comprimer un gaz

### 1.1.8.2 Echange d'énergie par chaleur

L'énergie peut traverser les frontières d'un système fermé sous forme de chaleur sans mouvement de frontière.



Pour illustrer la définition thermodynamique de la  $Q$ , on donne cet exemple :

Si on place une masse de cuivre chaud dans un bain d'huile froide, le cuivre refroidit et l'huile se réchauffe jusqu'à ce que les deux atteignent la même température. Ce phénomène thermique est le résultat d'un transfert d'énergie par chaleur de la masse de cuivre vers l'huile.

La chaleur est une forme d'énergie en transition vers ou à partir d'un système. Donc son unité est la même que l'unité de travail (Joule).

### Convention de signe

La convention de signe utilisée en thermodynamique est la suivante :

L'énergie reçue par un système matériel (travail mécanique ou chaleur) est positive. L'énergie fournie par un système au milieu extérieur est négative.

## Bilan énergétique

Le principe d'équivalence peut être exprimé comme suit : Le changement net (augmentation ou diminution) de l'énergie totale du système pendant un processus est égal à la différence entre l'énergie totale entrant et l'énergie totale sortante le système pendant ce processus. C'est-à-dire :

$$\Delta E_{sys} = E_{entr} - E_{sort} \quad (1.13)$$

## 1.2 Premier principe de la thermodynamique

Historiquement, le premier principe de la thermodynamique a été appelé principe d'équivalence car il stipulait l'équivalence entre deux formes d'énergie : l'énergie mécanique et l'énergie thermique. Plus généralement, ce principe est encore celui de la conservation de l'énergie.

### 1.2.1 Principe d'équivalence

**Énoncé du principe d'équivalence:** *si, au cours d'une transformation cyclique, un système quelconque ne peut échanger avec le milieu extérieur que du travail et de la chaleur, la somme du travail et de la chaleur reçus par le système est nulle.*

Si on note par  $W$  l'énergie mécanique échangée (souvent appelée travail par abus de langage) et par  $Q$  la quantité de chaleur ou énergie thermique échangée entre le système et le milieu extérieur, au cours du cycle, le principe d'équivalence s'exprime par :

$$W+Q = 0 \quad (1.14)$$

Ce principe montre bien l'équivalence entre la chaleur et le travail puisque si, au cours du cycle, le système a reçu par exemple du travail (ou de l'énergie mécanique), il faut qu'il cède une même quantité de chaleur (énergie thermique) au milieu extérieur.

Pour les applications numériques de l'équation (1.14), travail et chaleur doivent être exprimés dans la même unité (joule par exemple).

$$1 \text{ calorie (cal)} = 4,185 \text{ joules (J)}$$

$$1 \text{ millithermie (mth)} = 1000 \text{ cal} = 1 \text{ kcal} = 4,185 \text{ kJ}$$

## 1.2.2 Principe de la conservation de l'énergie

Considérons un système fermé et le milieu extérieur comme un tout isolé. Le principe de la conservation s'écrit d'une manière plus générale par :

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q \quad (1.15)$$

*Énoncé du principe de la conservation d'énergie :*

- Il existe une fonction d'état, notée  $U$ , extensive, représentant l'énergie interne d'un système thermodynamique.
- Lorsqu'un système évolue d'un état d'équilibre A vers un état d'équilibre B, la variation de son énergie totale est égale à la somme des quantités de travail et de chaleur qu'il a reçues ou fournies pendant la transformation.

### Exemple

On fait subir à une masse de 10kg d'air, considéré comme un gaz parfait diatomique, une évolution au cours de laquelle elle reçoit 10kJ sous forme de chaleur et fournit

8kJ sous forme de travail. De plus, au cours de l'évolution, la vitesse du fluide passe de  $5 \text{ m.s}^{-1}$  à  $15 \text{ m.s}^{-1}$ .

- Calculer la variation d'énergie interne et la variation de température de l'air.

### **Solution**

Le premier principe permet d'écrire la relation  $\Delta(E_c^M + E_{p,ex} + U) = W + Q$  dans laquelle  $E_c^M$  représente l'énergie cinétique macroscopique du fluide et  $E_{p,ex}$  l'énergie potentielle extérieure. Comme  $E_{p,ex} = 0$ , il vient :

$$\Delta U = W + Q - \Delta E_c^M = (-8 \times 10^3) + (10 \times 10^3) - \frac{10}{2}(15^2 - 5^2) = 1 \text{ kJ}$$

Le gaz étant supposé parfait, la variation de température se déduit de la variation d'énergie interne par :

$$\Delta U = nC_v \Delta T \quad \text{soit} \quad \Delta T = \frac{\Delta U}{nC_v} = \frac{\Delta U}{\frac{m}{M} C_v} = \frac{1 \times 10^3}{\frac{10}{29 \times 10^{-3}} \frac{5}{2}} = 0,14 \text{ K}$$

### **1.3 Capacité thermique (chaleur spécifique)**

La capacité thermique massique d'un matériau mesure la capacité du corps à stocker de la chaleur. Sa valeur varie beaucoup d'un milieu à l'autre. Elle est élevée pour l'eau et faible pour les métaux. Cette valeur est généralement assez constante sur des plages importantes de température. La capacité thermique est une grandeur intensive, elle s'exprime par :

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (1.16)$$

Pour les gaz (comme la pression et le volume des gaz varient avec la température) la chaleur élémentaire échangée s'exprime en fonction de deux variables indépendantes choisies parmi les variables T, P et V. On a dans ce cas trois expressions possibles :

$$\begin{aligned}\delta Q &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV \\ \delta Q &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP \\ \delta Q &= \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V dP\end{aligned}\tag{1.17}$$

L'expression de modélisation du  $C_p$  la plus utilisée que l'on trouve dans les tableaux thermodynamiques ou dans des logiciels spécialisés dans les calculs, est de la forme :

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3\tag{1.18}$$

La théorie cinétique des gaz montre que, dans le cas idéal, les capacités calorifiques molaires d'un gaz parfait sont constantes. Leurs valeurs sont données dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 1.1** Capacités calorifiques molaires des gaz parfaits idéaux.

Type de gaz parfait	$C_v$ (J/mol.K)	$C_p$ (J/mol.K)
Monoatomique	$(3/2) R$	$(5/2) R$
Polyatomique	$(5/2) R$	$(7/2) R$

#### Capacités calorifiques d'un mélange

Dans un système physique homogène à plusieurs constituants, la capacité calorifique à température et pression (ou volume) données de chacun des constituants dépend en tout rigueur également de la composition du système. Si le mélange est idéal, elle s'identifie à celle du corps pur mis en jeu dans les mêmes conditions. La capacité calorifique molaire du mélange est alors donnée par :

$$C_{p(ou v)} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot C_{p(ou v),i}\tag{1.19}$$

$x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange homogène ;

$C_{p(ou v),i}$  : capacité calorifique molaire d'un constituant  $i$  pur à la température du mélange.

Exemple d'application. L'air sec, assimilé à un gaz parfait, contient, en pourcentage molaire, 21% (O<sub>2</sub>), 78% (N<sub>2</sub>) et 1%(Ar). Pour ces trois constituants, les tables thermodynamiques donnent les renseignements suivants (pour P= 1 bar) :

Constituant	Masse molaire (kg/mol)	C <sub>p,i</sub> (J/mol.K)
Dioxygène	0,032	28,093+0,0042T
Diazote	0,028013	28,948+0,00065T
Argon	0,039948	20,786

Pour le mélange de gaz parfaits que constitue l'air, calculer :

- Sa masse molaire moyenne ;
- La valeur de sa constante massique  $r$  ;
- L'expression de sa capacité calorifique massique.

Solution :

Pour la masse molaire :  $M = \sum_{i=1}^n x_i M_i = 0,02897 \text{ kg / mol}$

On en déduit la constante massique  $r = R / M = 287,01 \text{ J / kg.K}$ . La capacité calorifique molaire à pression constante de l'air est :

$$C_p = \sum_{i=1}^n x_i C_{p,i} = 28,687 + 0,001389T \text{ (J/mol.K)}$$

La capacité calorifique massique s'obtient en divisant la capacité calorifique molaire par la masse molaire  $M$ , ce qui donne :

$$C_p = 990,24 + 0,04795T \text{ (J/kg.K)}$$

### Coefficients calorimétriques

Pour une transformation infinitésimale, le premier principe de la thermodynamique appliqué à un système fermé s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W = -PdV + \delta Q \quad (1.20)$$

L'énergie interne est une fonction d'état dont la différentielle peut s'exprimer en fonction des variables indépendantes  $T$  et  $V$  ou  $T$  et  $P$  donc :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.21)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.22)$$

$$\text{Donc : } \delta Q = dU + PdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (1.23)$$

$$\text{Et } \delta Q = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad (1.24)$$

$$\text{Car : } dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (1.25)$$

Il est possible d'exprimer la chaleur reçue par un fluide sous les formes suivantes :

$$\delta Q = C_p \cdot dT + h \cdot dP \quad (1.26)$$

$$\delta Q = C_v \cdot dT + l \cdot dV \quad (1.27)$$

En comparant les termes de (1.26) avec (1.24) et (1.27) avec (1.23), nous obtenons des expressions simples pour  $C_v$  et  $C_p$ .

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.28)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.29)$$