

## Les bases de la thermodynamique

Le terme « thermodynamique » vient de deux mots grecs : **thermos (le feu)** et **dunamicos (la puissance)**. Cette discipline apparaît donc comme la science qui traite des relations entre les phénomènes thermiques et les phénomènes mécaniques. Si cette conception correspond bien aux travaux primordiaux réalisés aux XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles (machines à vapeur de Newcomen, Watt, Papin et Carnot, moteurs thermiques de Otto, Diesel...etc.), de nos jours ce rôle initial est largement dépassé.

Cette science s'applique dans tous les domaines en raison de la portée universelle de ses trois principes. En effet, un énoncé dans un domaine scientifique quelconque qui contredirait les principes de la thermodynamique serait immédiatement mis en défaut.

La thermodynamique apparaît donc comme « **la science des transformations de l'énergie, de la matière et des états d'équilibre** ».

### Il existe deux aspects de la thermodynamique :

- ✚ L'aspect macroscopique : on s'intéresse aux propriétés de la matière de la manière où le système à l'échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d'état macroscopiques (P, V, T, m, ...etc.).
- ✚ L'aspect microscopique : on s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques individuelles des molécules ou des atomes ( $P_i$ ,  $V_i$ ,  $E_i$ , ...etc.)

Selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces deux aspects, on distingue alors entre la thermodynamique classique ou statique.

#### a. Thermodynamique classique

Elle explique le comportement de la matière ou des systèmes en fonction de leurs variations d'énergie et d'entropie. Elle décrit uniquement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution et dresse le bilan énergétique du système. Le chemin suivi par la transformation du système peut jouer un rôle (la notion de réversibilité ou d'irréversibilité des transformations).

#### b. Thermodynamique statique

Elle cherche à expliquer l'origine et la signification des variables macroscopiques (P, T) et des notions de chaleurs, de travail et de l'entropie en les reliant directement au mécanisme de l'agitation moléculaire. Ainsi on distingue les notions de température, de pression et de chaleur.

### Notions Fondamentales

Comme tout spécialiste, le thermodynamicien utilise des termes auxquels il donne un sens très précis. Il est important de bien assimiler le sens de chacun d'entre eux afin d'appréhender au mieux les lois de la thermodynamique.

Nous utiliserons souvent les mots suivants : **système, milieu extérieur, état d'équilibre, transformation, réversible, irréversible,...**etc.

*L'objectif de ce chapitre est de bien définir ces notions fondamentales.*

## Chapitre I

## Rappel des notions essentielles

### 1.1 La notion de système

La thermodynamique étudie les échanges de matière et d'énergie qui ont lieu entre un milieu matériel appelé **système** et son environnement appelé **extérieur**. Il n'est pas possible de résoudre un problème de thermodynamique tant que l'on n'a pas défini avec précision ces deux entités.

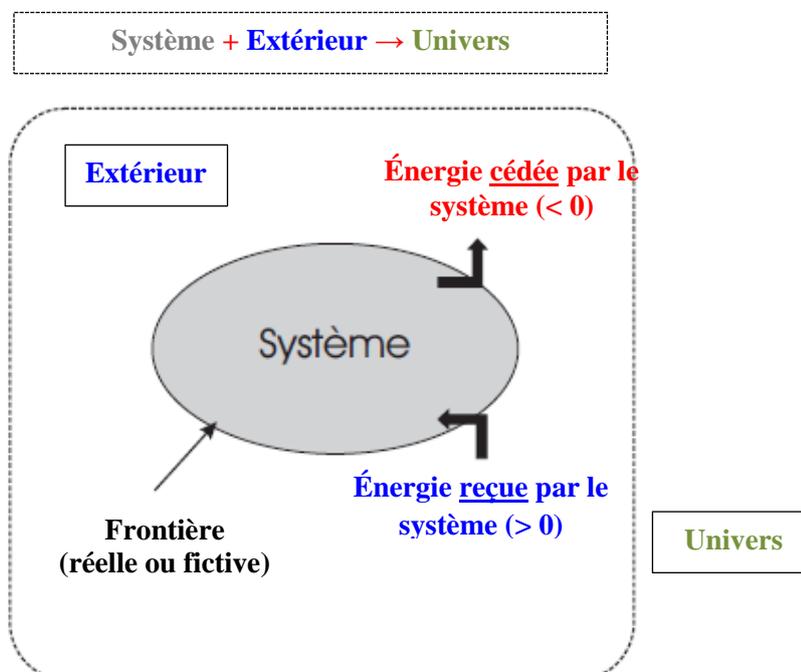
#### 1.1.1 Définition

Un système est un corps ou ensemble de corps délimité par une frontière matérielle ou fictive qui le sépare du milieu extérieur. Un système thermodynamique ( $\Sigma$ ) est un système macroscopique, c'est-à-dire composé d'un grand nombre d'objets microscopiques, des particules (atomes ou molécules, ions, électrons...).

Exemple :

l'atmosphère, les océans, le corps humain, une chaudière, une machine frigorifique, un moteur à combustion,..etc.

*Remarque : L'expression « grand nombre de particules » a son importance car dans ces conditions il est possible de caractériser le système par les valeurs moyennes, au sens statistique du terme, des variables qui servent à le décrire. Ce sont ces valeurs moyennes qui sont accessibles lors des mesures. On appelle extérieur tout ce qui n'appartient pas au système (figure 1.1). L'ensemble « système plus extérieur » constitue l'univers, terme qu'il ne faut toutefois pas confondre avec celui utilisé par les astronomes car l'univers thermodynamique a bien souvent des dimensions très limitées (la portion de l'univers astronomique en interaction avec le système). Il faut toujours définir avec précision la nature et la frontière du système.*

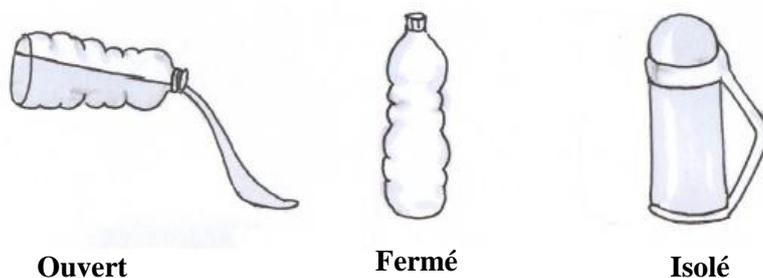


Notion de système

Par exemple, pour un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston coulissant, il est judicieux d'adopter comme système la seule masse gazeuse. Dès lors l'**extérieur** sera constitué par tout le reste (organes liés au piston et piston lui-même, parois du cylindre, atmosphère environnante, etc.). Bien que faisant partie de l'extérieur, les parois du cylindre et le piston constituent la frontière visible de notre système. La **frontière** d'un système n'est pas toujours aussi nette ; elle peut parfois être fictive sans que cela ne porte à conséquence, l'essentiel étant de bien définir le système.

### 1.1.2. Différents types de systèmes

Lors des échanges entre un système et l'extérieur, on distingue les transferts de matière et les transferts d'énergie. Par convention, celle dite du banquier, tout ce que le système reçoit de l'extérieur est compté positivement, tandis que tout ce qu'il cède à l'extérieur est compté négativement.



### Systèmes thermodynamiques

Ces considérations permettent de définir les trois types de systèmes rencontrés en thermodynamique macroscopique (**tableau 1.1**).

**Tableau 1.1. Différents types de systèmes thermodynamiques**

Nature du système	Fermé	Ouvert	Isolé
Échange de matière	Non	Oui	Non
Échange d'énergie	Oui	Oui	Non
Exemple	Piles électriques	Être vivant	Calorimètre

Note : Un système fermé qui n'échange pas d'énergie est appelé système isolé. De par sa définition même, l'univers thermodynamique est isolé.

### 1.1.3 Description de l'état d'un système

Décrire l'état d'un système, c'est préciser la valeur d'un nombre minimum de grandeurs physiques aisément mesurables, les **variables d'état indépendantes**. Ces variables indépendantes permettent de reconstituer expérimentalement et sans ambiguïté l'état macroscopique du système avec un ensemble de propriétés parfaitement définies.

- ✚ Les paramètres physiques comme la température  $T$  du système, sa pression  $P$ , son volume  $V$ ...etc. ;
- ✚ Les paramètres de composition : la quantité de matière ou la masse de chacun des constituants du système.

Le nombre de variables indépendantes nécessaires pour décrire un système dépend de sa nature et du problème étudié. Le choix de ces variables est libre. Lorsque ce choix a été effectué, les valeurs des autres variables sont calculées à partir de relations particulières, appelées équations d'état.

### a) La température

Bien que nous connaissions la température comme une mesure de «chaleur» ou de «froid», il n'est pas facile de donner une définition exacte de celle-ci. Sur la base de nos sensations physiologiques, nous exprimons qualitativement le niveau de température avec des mots tels que le froid glacial, le froid, **le chaud et le chaud** caniculaire. Cependant, nous ne pouvons pas assigner des valeurs numériques aux températures en fonction de nos sensations seules. En outre, nos sens peuvent être trompeurs. Une chaise en métal, par exemple, se sentira beaucoup plus froide qu'une autre en bois, même si les deux sont à la même température.

Heureusement, plusieurs propriétés des matériaux changent avec la température d'une manière répétitive et prévisible, ce qui constitue la base d'une mesure précise de la température. Le thermomètre à mercure couramment utilisé, par exemple, est basé sur l'expansion du mercure avec la température. Les échelles de température nous permettent d'utiliser une base commune pour les mesures de température, et plusieurs ont été introduites tout au long de l'histoire. Toutes les échelles de température sont basées sur des états facilement reproductibles, tels que les points de congélation et d'ébullition de l'eau, qui sont également appelés point de glace (1°C) et point de vapeur (100°C), respectivement.

### Échelles des températures :

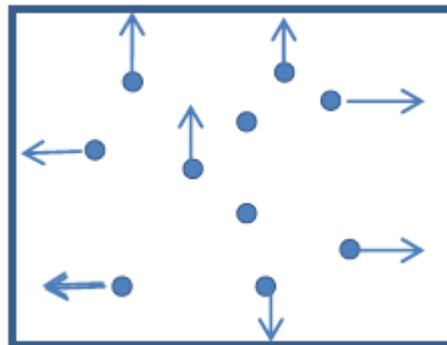
<b>Celsius</b>	$T(^{\circ}\text{C}) = T(^{\circ}\text{K}) - 273.15$
<b>Fahrenheit</b>	$T(^{\circ}\text{F}) = 9/5 T(^{\circ}\text{C}) + 32 = 9/5 T(^{\circ}\text{K}) - 459.67$
<b>Rankine</b>	$T(^{\circ}\text{R}) = T(^{\circ}\text{F}) + 459.67$

### b. la pression

La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois du récipient.

#### Exemple :

Dans l'enceinte, il y a N molécules de gaz en agitation permanente.



**Pression dans une enceinte**

Soit  $n = N/V$  : le nombre de molécules de gaz dans l'enceinte par unité de volume. Donc, on définit la pression par la relation suivante:

$$P = \frac{1}{3} \cdot n \cdot M \cdot V^2$$

Où :

P est la pression du gaz au sein de l'enceinte.

M est la masse des molécules de gaz.

V est la vitesse des molécules de gaz.

On distingue entre pression absolue et relative et entre pression totale et partielle

$$P_{abs} = P_{rel} + P_{atm}$$

Où :

$P_{abs}$  : Pression absolue.

$P_{rel}$  : Pression relative.

$P_{atm}$  : Pression atmosphérique.

$$P_i = X_i P_T$$

Où :

$P_i$  : Pression partielle.

$X_i$  : Fraction molaire.

$P_T$  : Pression totale.

Donc :

$$P_T = \sum_{i=1}^n X_i P_i$$

### 1.1.3. Caractère intensif ou extensif d'une variable

L'état d'un système est défini par les valeurs actuelles des variables qui le décrivent, indépendamment de toutes valeurs antérieures.

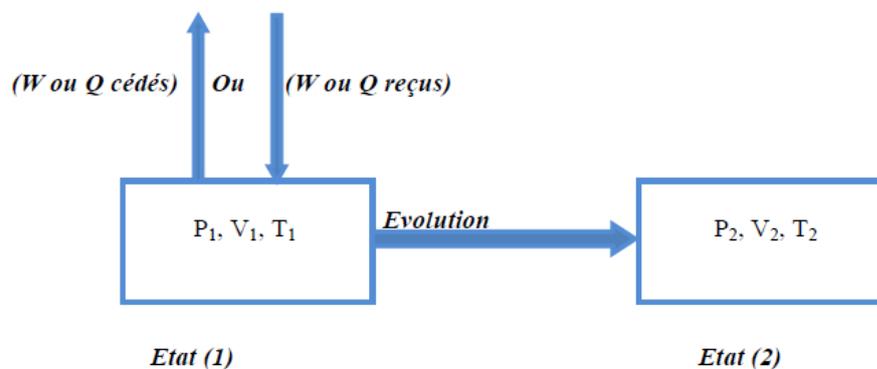
Comme d'autres disciplines scientifiques, la thermodynamique distingue deux types de variables, les variables **intensives** et les variables **extensives**.

**a. Les variables intensives**, la pression  $P$  ou la température  $T$  par exemple, prennent des valeurs qui ne dépendent pas de la quantité de matière formant le système. Elles expriment une propriété locale de ce dernier. Dans la mesure du possible, il est préférable d'adopter ce type de variable pour décrire un système.

**b. Les variables extensives** prennent des valeurs proportionnelles à la quantité de matière contenue dans le système. Le volume  $V$ , la masse  $m$ , la charge électrique  $q$ , l'énergie cinétique ou la quantité de matière d'un système sont des variables extensives.

### I. 2. 4. Evolution ou transformation du système

Sous l'influence d'échanges ou transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont **modifiées**. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2).

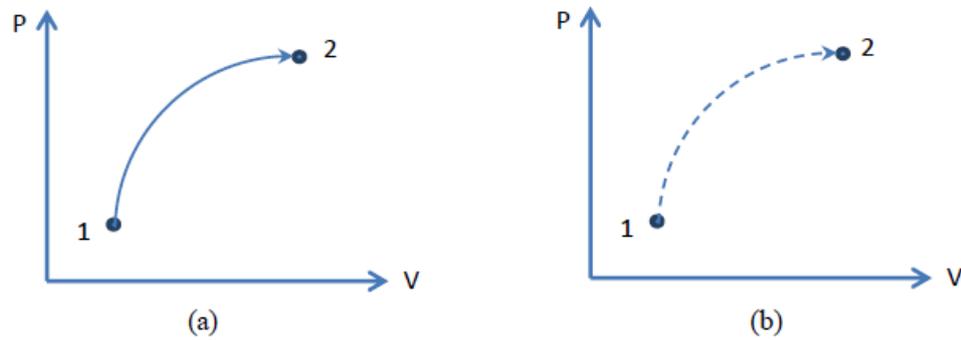


Transformation du système par échange d'énergie (Q ou W) avec le milieu extérieur. Au cours d'une transformation, **les variables d'état** du système **varient** pour atteindre un autre état d'équilibre. Le passage de l'état d'équilibre (1) à l'état d'équilibre (2) se déroule en général **hors équilibre**. On distingue alors entre :

● **Transformations réversibles** ou (*idéales*) : ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'états d'équilibres.

● **Transformations irréversibles** (*réelles*) : ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre.

**La réversibilité** d'une transformation exige que le système passe par une infinité d'états intermédiaires peu différents d'états d'équilibre (états quasi-statiques). Les transformations naturelles spontanées sont irréversibles; elles ne peuvent évoluer que dans un seul sens.



Transformations: (a) irréversible et (b) réversible

### I. 2. 5. Équations d'état du système

Les variables d'état ne sont *pas toutes indépendantes*, mais liées entre elles par des équations dites équations d'état du type :  $f(P, V, T) = 0$

*Exemple :*

L'équation qui décrit le comportement d'un gaz considéré comme parfait :

$$P.V = n.R.T$$

Où :

**P** : Pression du gaz

**V** : volume du gaz

**n** : nombre de moles du gaz

**R** : constante des gaz parfaits

**T** : température du gaz

Dans cette équation dite équation d'état des gaz parfaits, chaque variable d'état (pression, volume ou température) dépend des deux autres variables; d'où :  $f(V, T)$  ou  $f(T, P)$  ou  $f(P, V)$ .

### I. 2. 6. Représentations graphiques des évolutions du système

Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentées dans divers diagrammes permettant ainsi de suivre l'évolution du système. On utilise ainsi les diagrammes suivants : diagramme de Clapeyron (P,V) ou d'Amagat (PV, P), les diagrammes isentropiques (T, S), le diagramme (H,S) et de Mollier (P, H).

Dans la figure ci-dessous, on représente le diagramme le plus utilisé **Clapeyron**  $P = f(V)$  et le diagramme d'Amagat  $PV = f(P)$ .

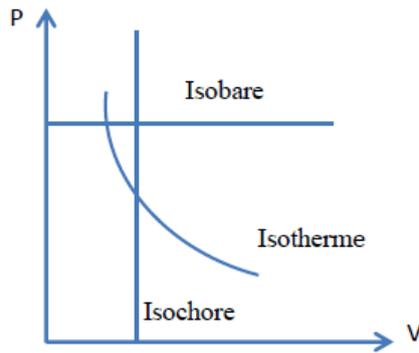


Diagramme de Clapeyron

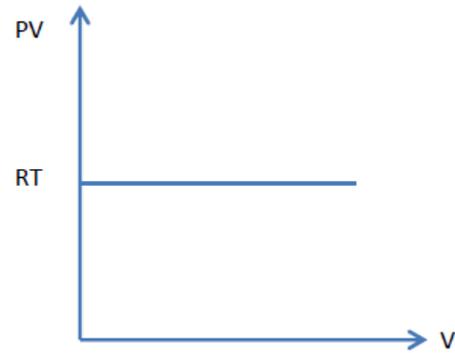


Diagramme d'Amagat

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 ces diagrammes par des droites verticales ou horizontales, à savoir :

- Une transformation isochore ( $V = \text{constante}$ );
- Une transformation isobare ( $P = \text{constante}$ );
- Une transformation isotherme ( $T = \text{constante}$ );
- Une transformation isentropique (adiabatique) ( $S = \text{constante}$ ) ou ( $Q = \text{constante}$ ).

### I. 2. 7. Fonctions d'état

Le système peut réaliser des transformations entre l'état thermodynamique d'équilibre initial (1) et l'état final (2) de plusieurs façons différentes, c'est-à-dire en empruntant des chemins différents.

En général, la variation  $\Delta X$  d'une grandeur  $X$  dépend du chemin suivi pour aller de l'état initial (1) à l'état final (2), mais en thermodynamique, il existe des fonctions  $f$  liées aux variables d'état dont les variations  $\Delta f$  au cours d'une transformation sont indépendantes du chemin suivi. Ces grandeurs ou fonctions sont dites **fonctions d'état**. Elles sont caractérisées par :

- ❖ Leur indépendance du chemin suivi par la transformation ;
- ❖  $df$  est une différentielle totale exacte.

Alors, on peut écrire:  $\Delta f = f_2 - f_1$

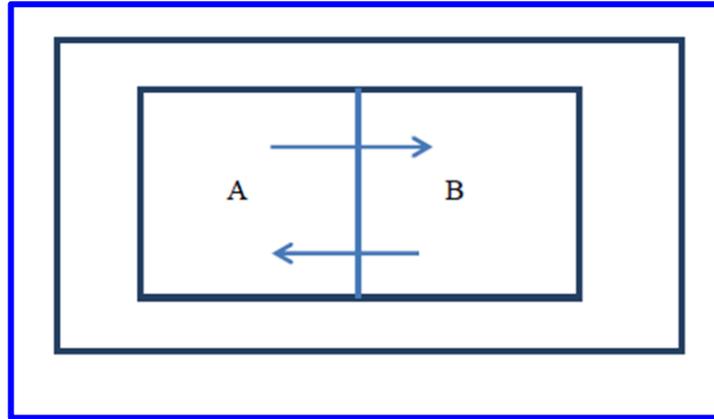
Et ceci quel que soit le chemin suivi par l'évolution.

#### Exemple :

L'énergie interne ( $U$ ), l'enthalpie ( $H$ ) et l'entropie ( $S$ ) sont des fonctions d'état c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas du chemin suivi; mais le travail ( $W$ ) et la chaleur ( $Q$ ) ne sont pas des fonctions d'état, donc ils dépendent du chemin suivi.

### I. 2. 8. Principe zéro (équilibre thermique)

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



Si les états initiaux des deux systèmes mis en contact étaient différents, il se produirait un échange de chaleur entre eux. Au bout d'un certain temps, on n'observe plus d'échange de chaleur entre ces deux systèmes: on dit qu'ils sont en **équilibre thermique**.

Ceci nous permet de postuler l'existence d'un paramètre intensif d'état appelé **température**. Cette dernière prend la même valeur pour les deux systèmes lorsque l'équilibre thermique est atteint. Donc, le principe zéro peut s'énoncer comme suit :

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

## Références Bibliographiques

- [1] C. Coulon, S. Le-Boiteux et P. Segonds. *Thermodynamique physique Cours et exercices avec solutions*. Edition Dunod. **1997**.
- [2] H.B. Callen. *Thermodynamics, Cours*, Edition John Wiley and Sons, **1960**
- [3] R. Clerac, C. Coulon, P. Goyer, S. Le-Boiteux et C. Rivenc. *Thermodynamics, Cours et travaux dirigés de thermodynamique*. Université Bordeaux 1, **2003**.
- [4] O. Perrot. *Cours de Thermodynamique*. I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, **2011**
- [5] C. Lhuillier, J. Rous, *Introduction à la thermodynamique*, Edition Dunod. **1999**.