

## II. 1. Introduction

Le but de la thermodynamique est l'étude des propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état thermodynamique change par gain ou par perte de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état.

Chaque système a un certain contenu en énergie sous forme d'énergie mécanique (cinétique ou potentielle) à l'échelle microscopique.

## II. 2. Énergie interne (U)

L'énergie interne d'un système est son contenu en énergie pour ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, des molécules,...etc. Ces particules à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire); dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz.

A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique  $E_{ci}$  pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielles  $E_{pi}$  pour chaque particule.

A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques  $E_{ci}$  et potentielles  $E_{pi}$  de toutes les particules formant le système.

$$U = \sum_{i=1}^n E_{ci} + \sum_{i=1}^n E_{pi}$$

### II. 2. 1. Propriétés de l'énergie interne

A l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

- ❖ C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [kcal].
- ❖ Elle a une valeur bien définie.
- ❖ C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).

L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

$$U = Q + W$$

## II. 3. Chaleur (Q)

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- ❖ C'est une énergie exprimée en [J] ou en k[cal].
- ❖ Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c'est-à-dire par choc entre les molécules en mouvement).
- ❖ Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- ❖ La chaleur n'est pas une fonction d'état, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.

On peut définir deux types de chaleurs distinctes: **Chaleur sensible et Chaleur latente.**

### II. 3.1. Chaleur sensible

Elle est liée à une variation de température ( $\Delta T$ ) du système à la suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement de ce dernier. Elle est proportionnelle à la quantité de la matière (masse ou nombre de moles) et à la différence de température ( $\Delta T$ ).

✓ Pour une transformation infinitésimale:  $dQ = m C dT$  ou  $dQ = n C dT$

Où :

m : La masse de la matière du système.

n : Le nombre de moles du système.

C : Lacapacité calorifique massique ou molaire de la matière exprimée respectivement en  $[J. Kg^{-1}. K^{-1}]$  ou  $[J. mol^{-1}. K^{-1}]$ . Elle peut être à pression constante ( $C_p$ ) ou à volume constant ( $C_v$ ).

✓ Pour une transformation finie :

La chaleur Q échangée lors d'une transformation finie entre l'état (1) et l'état (2) est :

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 m C dT = m C \int_1^2 dT = m C (T_2 - T_1) = m C \Delta T$$

Si on considère que la capacité calorifique du système est indépendante de la température. Dans le cas contraire,  $C = f(T)$  on aura :

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 m C dT = m \int_1^2 C dT$$

On remplace la formule de la capacité puis on fait l'intégrale complète.

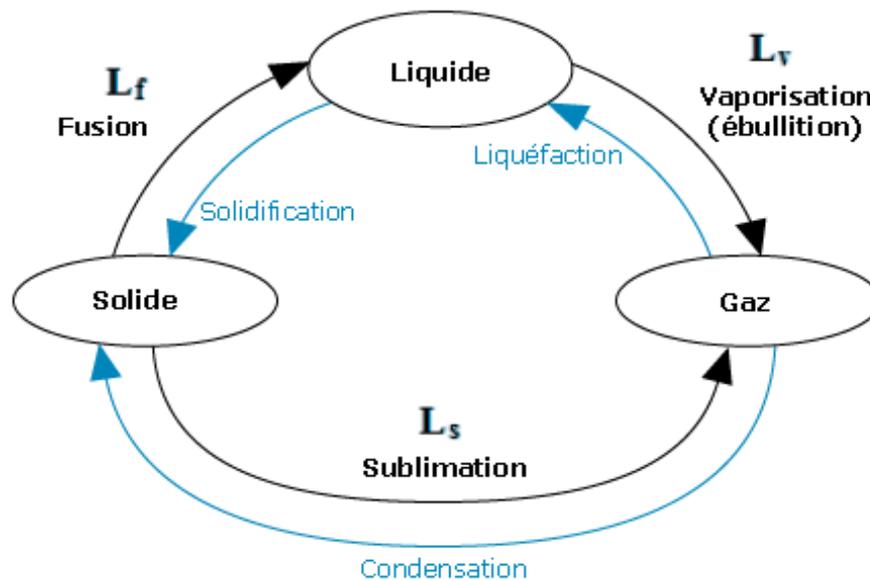
### II. 3. 2. Chaleur latente

La quantité de chaleur latente est la chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique.

$$Q = m.L \text{ ou } Q = n.L$$

Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques ( $L_s$ ,  $L_v$  et  $L_f$ ).

Où  $L_s$ ,  $L_v$  ou  $L_f$  : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une sublimation, vaporisation ou fusion.

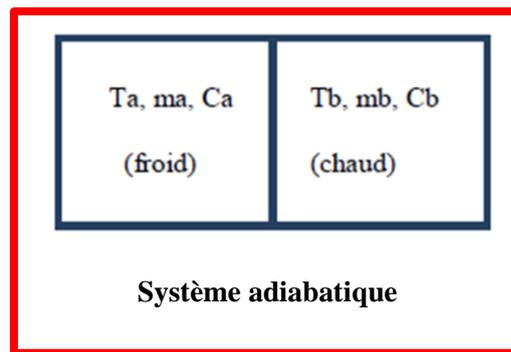


Différents types de transformations d'états physiques de matière

### II. 3. 3. Calorimétrie

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les quantités de chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Le principe qui régit la calorimétrie est le principe de l'égalité des échanges de chaleur: quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée ( $Q_1 > 0$ ) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ( $Q_2 < 0$ ). Principe des transformations inverses: la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état **1** à un état **2** est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état **2** à l'état **1**. Par contact du mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur: à l'équilibre thermique, les deux corps sont alors la même température  $T_m = T_{eq}$  (température d'équilibre du mélange). Cette température s'obtient à partir du bilan énergétique des deux systèmes.

Exemple : Si le système est adiabatiquement isolé du milieu extérieur on aura :



Un système isolé adiabatiquement du milieu extérieur:  $\Sigma Q = 0$

$$\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Rightarrow m_a C_a \int_{T_a}^{T_m} dT + m_b C_b \int_{T_b}^{T_m} dT = 0$$

$$\Rightarrow m_a C_a (T_m - T_a) + m_b C_b (T_m - T_b) = 0$$

$$\Rightarrow T_m = T_{eq} = \frac{m_a C_a T_a + m_b C_b T_b}{m_a C_a + m_b C_b}$$

Exemple 1: On mélange de l'eau à 20°C et de l'eau avec la même quantité à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

$$T_m = \frac{m_a C_a T_a + m_b C_b T_b}{m_a C_a + m_b C_b} = \frac{m C (T_a + T_b)}{2 m C}$$

$$T_m = \frac{T_a + T_b}{2} = \frac{20 + 60}{2} = 40 \text{ } ^\circ\text{C}$$

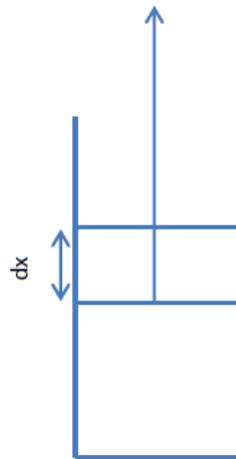
Exemple 2 : On mélange 20 g d'eau à 20°C et 40 g d'eau à 60°C. Calculer la température d'équilibre si on considère que le mélange est un système adiabatique.

#### II. 4. Le travail (W)

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

- C'est une énergie exprimé en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes.
- Ce n'est pas une fonction d'état.

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système *déformable* (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston. On parle alors de travail défini par :



#### Un travail résultant d'un déplacement de piston

On définit la pression exercée par une force (F) sur la surface (S) du piston par :  $p = F/S$

Donc le travail exercé sur ce piston est la force (F) par un déplacement (dx):

$$dW = F \cdot dx = P \cdot S \cdot dx = P \cdot S \cdot \frac{dV}{S} = P \cdot dV$$

$$dW = P \cdot dV \text{ en [N.m] ou [J]}$$

D'où le travail élémentaire est défini par la relation :  $dW = - P \cdot dV$

#### Remarque :

- Le signe (-) est imposé par la convention de signe d'énergie.
- Si le piston se déplace vers la droite ( $dV > 0$ ) et le travail est cédé ou fourni par le système au milieu extérieur donc le travail  $< 0$  (négatif). Si le piston se déplace vers la gauche ( $dV < 0$ ) et le travail est reçu par le système du milieu extérieur donc le travail  $> 0$  (positif).

Pour une transformation finie entre l'état initial (1) et l'état final (2); la variation du travail est :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV$$

On distingue plusieurs types de transformation, où on peut à chaque fois calculer le travail reçu ou cédé par le système lors de ces évolutions :

**a) Pour une transformation isobare (P = c<sup>ste</sup>)**

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = -P \int_1^2 dV = -P(V_2 - V_1)$$

**b) Pour une transformation isotherme (T = c<sup>ste</sup>)**

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV$$

P ≠ constante ; Gaz parfait P.V = n.R.T

$$\begin{aligned} \Rightarrow P &= \frac{n R T}{V} \\ W_{12} &= - \int_1^2 n R T \frac{dV}{V} = -n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Rightarrow W_{12} &= n R T \ln \frac{V_1}{V_2} \end{aligned}$$

On a: P<sub>1</sub>.V<sub>1</sub> = n.R.T<sub>1</sub>

P<sub>2</sub>.V<sub>2</sub> = n.R.T<sub>2</sub>

**isotherme (T = c<sup>ste</sup>)**

$$\Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

**Donc**  $W_{12} = n R T \ln \frac{P_2}{P_1}$

**c) Pour une transformation isochore (V = c<sup>ste</sup>)**

Pas de variation de volume, donc dV = 0

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = 0$$

## II. 5. Convention du signe d'énergie

- ✚ Les énergies (W, Q) **reçues** par le système sont > 0 (positives) et affectées de signe (+) ;
- ✚ Les énergies (W, Q) **cédées** par le système sont < 0 (négatives) et affectées de signe (-).

## II. 6. Le 1er principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de **conservation d'énergie** stipule que :

- L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système (c'est-à-dire, ne se dégrade pas).
- L'énergie du système est **seulement transformée** d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).
- L'énergie d'un système **isolé** reste constante ( $\Delta U = 0$ ).
- L'énergie d'un système **non isolé** peut varier par suite d'échange d'énergie (**Q, W**) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (**1**) à un autre état d'équilibre final (**2**): on dit que le système a subi une transformation.
- La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées **W + Q**.
- L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (**1**) et l'état (**2**):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int dW + \int dQ = W + Q$$

Si la transformation est élémentaire (*infinitésimale*):  $dU = dW + dQ$

### II. 6. 1. Enoncé du 1er principe de la thermodynamique

La somme algébrique du travail (**W**) et de la chaleur (**Q**) échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ( $\Delta U$ ) de son énergie interne.

- Cette variation est indépendante de la nature des transformations, c'est-à-dire du chemin suivi par cette transformation ;
- Cette variation **ne dépend que** de l'état initial (**1**) et de l'état final (**2**) ;
- En d'autres termes, l'énergie interne est une **fonction d'état**, sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation.

Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

**« Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail) ».**

## II. 7. Enthalpie (H)

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume.

L'enthalpie est une potentielle thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive.

L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements mettant en jeu l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques.

La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée.

L'enthalpie (H) est définie par la relation suivante:  $H = U + PV$

- C'est une énergie exprimée en [Joules] ou en [calories] ;

- C'est aussi une **fonction d'état**, comme l'énergie interne.

On a déjà vu que pour une transformation infinitésimale :  $dU = dQ + dW$

Or :  $dU = dQ - PdV$

$$dH = dU + d(PdV) = dU + VdP + PdV$$

$$dH = dQ - PdV + VdP + PdV$$

soit :

$$dH = dQ + VdP$$

## II. 8. Capacité calorifique

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est aussi appelée chaleur massique ou chaleur spécifique. Elle est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'un système. C'est donc une grandeur intensive qui dépend de la masse du système étudié.

Son unité en système international est le [J/Kg.K] si elle massique ou bien [J/mol.K] si elle est molaire.

### a) Pour une transformation isochore ( $V = c^{ste}$ )

$$dU = dQ \quad (dV = 0, \text{ donc } dW = 0)$$

D'où :  $\Delta U = Q = m C_v dT = Q_v$  (**Première loi de Joule ou loi de Joule et Gay-Lussac**)

$$C_v = dU/dT$$

avec :

- **U** : l'énergie interne ;
- **C<sub>v</sub>** : la capacité thermique isochore ;
- **T** : la température.
- **m** : masse or **n** : nombre du mole

### b) Pour une transformation isobare ( $P = c^{ste}$ )

$$dH = dQ \quad (dP = 0)$$

D'où :  $\Delta H = Q = m C_p dT = Q_p$  (**La deuxième loi de Joule, ou loi de Joule-Thomson**)

$$C_p = dH/dT$$

avec :

- **H** : l'enthalpie ;
- **C<sub>p</sub>** : la capacité thermique isobare ;
- **T** : la température.
- **m** : masse or **n** : nombre du mole

### d) Relation entre $C_p$ et $C_v$ (relation de Mayer):

Sachant que :  $dH = dU + d(PdV)$

Et que :  $\Delta H = Q_p = m C_p dT$  et  $\Delta U = Q_v = m C_v dT$

Donc on aura :  $n C_p dT = n C_v dT + d(PdV)$  et :  $P.V = n.R.T$  ;

Donc :  $n C_p dT = n C_v dT + d(n.R.T)$

$n C_p dT = n C_v dT + n.R dT$

On aura la relation de Mayer:  $C_p - C_v = R$

## II. 9. Les transformations réversibles

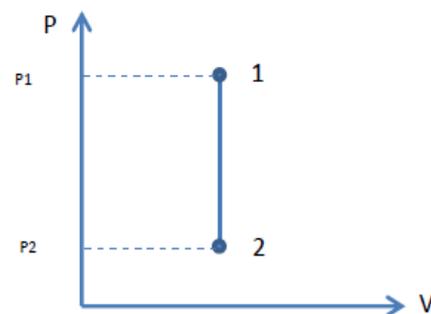
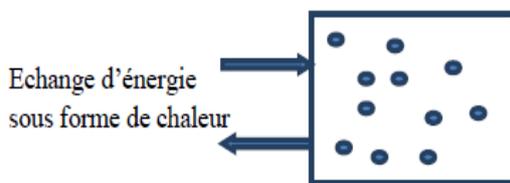
Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de matière peut subir différentes transformations de cette nature.

Dans les paragraphes qui suit de ce chapitre, on a va étudier les quatre transformations (isotherme, isochore, isobare et adiabatique).

L'étude comporte la définition de l'équation d'état qui régit l'évolution, la représentation graphique de cette transformation dans un digramme de Clapeyron, la définition des deux fonctions d'état (énergie interne et enthalpie) et les deux formes de l'énergie (**travail** et **chaleur**).

### II. 9. 1. Transformation isochore ( $V = \text{cste}$ )

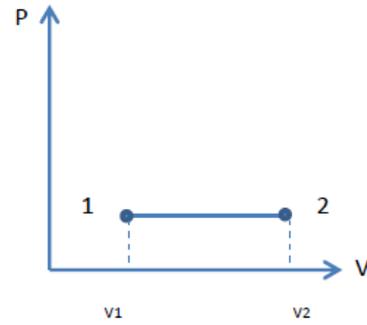
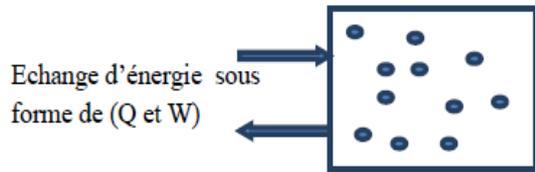
Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte rigide non déformable ( $dV=0$ )



Transformation isochore (Diagramme de Clapeyron)

### II. 9. 2. Transformation isobare ( $P = \text{cste}$ )

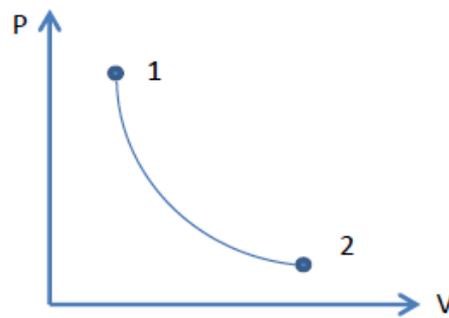
Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte à volume déformable, il subit une transformation à pression constante.



*Transformation isobare (Diagramme de Clapeyron)*

### II. 9. 3. Transformation isotherme ( $T = \text{cste}$ )

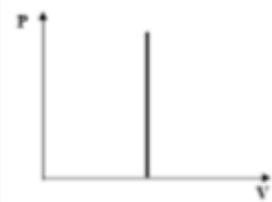
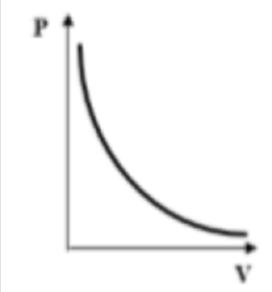
Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation à température constante.



*Transformation isotherme (Diagramme de Clapeyron)*

### II. 9. 4. Transformation adiabatique réversible ( $dQ=0$ )

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique (isentropique) c'est-à-dire sans changement de quantité de chaleur.

Transformation	$P = P(V)$	Equation caractéristique	W	Q	$\Delta U$
<b>Isochore</b> $V = \text{Cte}$		$\frac{P}{T} = \text{Cte}$	$W = 0$	$Q = C_v (T_f - T_i)$ $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$	$\Delta U = C_v (T_f - T_i)$
<b>Isobare</b> $P = \text{Cte}$		$\frac{V}{T} = \text{Cte}$	$W = -P(V_f - V_i)$	$Q = C_p (T_f - T_i)$ $C_p = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$	$\Delta U = W + Q$
<b>Isotherme</b> $T = \text{Cte}$		$PV = \text{Cte}$	$W = -nRT_i \ln \frac{V_f}{V_i}$	$Q = nRT_i \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\Delta U = 0$
<b>Adiabatique</b> $Q = 0$		$PV^\gamma = \text{Cte}$ $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$ $P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = \text{Cte}$	$W_{12} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{(\gamma - 1)}$ $W_{12} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(\gamma - 1)}$	$Q = 0$	$\Delta U = W$

### Résumé des transformations réversibles d'un gaz parfait

**Application :**

Un mélange (air-essence) subit une transformation de l'état (1) à l'état (2) suivant trois chemins différents (a, b et c) avec :

La 1<sup>ère</sup> transformation est isochore puis isobare (chemin a), la 2<sup>ème</sup> est isobare puis isochore (chemin b) et la 3<sup>ème</sup> est telle que  $PV = \text{cste}$  (chemin c).

État (1) :  $P_1 = 1 \text{ bar}$  ;  $V_1 = 3 \text{ l}$

État (2) :  $P_2 = 3 \text{ bar}$  ;  $V_2 = 1 \text{ l}$

1. Représenter les trois transformations en coordonnées de Clapeyron.
2. Calculer  $\Delta U$  entre l'état (1) et l'état (2).
3. Calculer le travail dans les trois cas et déduisez les chaleurs échangées; sont-elles reçues ou cédées par le système?