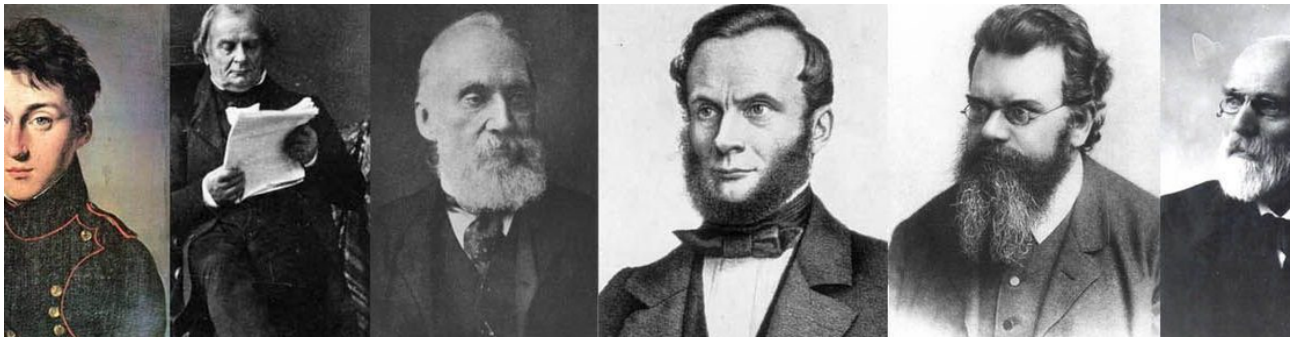
Thermodynamique

Fabien Bechu

Année 2026 - 2027[1]



Ces six visages incarnent les grandes étapes de l'histoire de la thermodynamique. De gauche à droite, on reconnaît Sadi Carnot (1796–1832), Émile Clapeyron (1799–1864), Lord Kelvin (1824–1907), Rudolf Clausius (1822–1888), Ludwig Boltzmann (1844–1906) et Johannes Diderik van der Waals (1837–1923). Par leurs travaux sur les machines thermiques, les principes fondamentaux de la thermodynamique, l'entropie, la mécanique statistique et le comportement des gaz réels, ces six scientifiques ont profondément transformé notre compréhension de la chaleur, de l'énergie et de la matière.

Table des matières

1 Notions générales et notions mathématiques **2**
1.1 Définitions . . . 2
1.2 Différents types de systèmes . . . 2
1.3 Description de l'état d'un système . . . 2
1.4 Notions mathématiques : diagrammes d'état . . . 3
1.5 Fonctions d'état et différentielles . . . 3
1.6 Fonctions de plusieurs variables et dérivées partielles . . . 4
1.7 Coefficients thermoélastiques . . . 4
1.8 Notion de pression . . . 5
1.9 Notion de température . . . 5
1.10 Modèle du gaz parfait . . . 6
1.11 Fluides de Van der Waals . . . 6

2 Notions de base sur les systèmes énergétiques **7**
2.1 Transformation d'un système : définitions et généralités . . . 7
2.2 Diagrammes thermodynamiques . . . 8
2.3 Énergie, travail mécanique et chaleur latente . . . 10

3 Premier principe de la thermodynamique **11**
3.1 Énoncé du premier principe et enthalpie . . . 11
3.2 Capacités calorifiques . . . 12
3.2.1 Transformation isochore . . . 12
3.2.2 Transformation isobare . . . 12
3.3 Expressions des capacités calorifiques . . . 13

[1] version du 16 octobre 2026

3.4 Coefficients calorimétriques 13
3.5 Coefficients calorimétriques du gaz parfait et équation de Laplace 13

4 Exercices **14**
4.1 Td 1 14
4.2 Td 2 15
4.3 Td 3 16
4.4 Td 4 17

1 Notions générales et notions mathématiques

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 Définitions

Définition 1.
Système macroscopique Un système macroscopique est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, déformable ou indéformable, étanche ou perméable, adiabatique ou diatherme (qui conduit la chaleur), qui doit être décrite avec précision et qui contient la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules).
En mécanique des fluides, on emploie aussi l'expressio n « volume de contrôle » pour décrire le volume d'un fluide étudié d'un point de vue cinématique, dynamique ou thermodynamique.

Définition 2.
Extérieur et univers L'extérieur est tout ce qui n'appartient pas au système. L'ensemble « système + extérieur » constitue l'univers, terme qu'il ne faut pas confondre avec son sens astronomique.

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 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.

Nature du système	**Fermé**	**Ouvert**
Échange de matière	Non	Oui
Échange d'énergie	Oui	Oui

- Un **système isolé** est un système fermé qui n'échange pas d'énergie.
- Un **système adiabatique** n'échange pas de chaleur avec l'extérieur.
- Un **système homogène** possède les mêmes propriétés en tout point (système monophasé).
- Un **système hétérogène** ne possède pas les mêmes propriétés en tout point.

1.3 Description de l'état d'un système

Décrire l'état d'un système consiste à préciser la valeur d'un nombre minimum de grandeurs physiques facilement mesurables, appelées *variables d'état indépendantes*. Un système ne se décrit que lorsqu'il est à l'équilibre. Les variables d'état permettent de reconstituer expérimentalement, sans ambiguïté, l'état macroscopique du système avec un ensemble de propriétés parfaitement définies.
Les variables les plus utilisées sont la température T, la pression p, le volume V, la quantité de matière n ou la masse m de chacun des constituants du système.
Il existe deux types de variables :

- **Variables intensives :** indépendantes de la quantité de matière. Elles gardent la même valeur si l'on réunit N systèmes identiques et ont la même valeur en tous points du système (pression, température, etc.).
- **Variables extensives :** proportionnelles à la quantité de matière. Elles sont multipliées par N si l'on réunit N systèmes identiques et ne peuvent être définies que sur l'ensemble du système (volume, masse, nombre de moles, etc.).

Remarque. Les quatre variables de la thermodynamique (p, T, V, n) ne sont pas indépendantes. Par exemple, si l'on diminue V pour une même quantité de matière n, la pression p augmente (dans les conditions usuelles du gaz parfait).

Définition 3.
Fonction d'état Une fonction d'état est une fonction des variables d'état (par exemple p, T, V) qui ne dépend que de l'état présent du système et non de ses états antérieurs. Sa variation au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. En revanche, le travail W et la chaleur Q ne sont pas des fonctions d'état.

Définition 4.
Équation d'état Une équation d'état est une relation qui lie certaines variables d'état. La plus utilisée est l'équation des gaz parfaits :

$$pV = nRT$$

Cette équation est le résultat de contributions historiques de Boyle et Mariotte, Avogadro, Gay-Lussac et Charles. Elle rappelle notamment que la température thermodynamique s'exprime en kelvins et est positive.
Un système est en équilibre si et seulement si ses variables d'état macroscopiques n'évoluent pas au cours du temps et sont uniformes en tout point. L'état fluide regroupe l'état liquide et l'état gazeux.

1.4 Notions mathématiques : diagrammes d'état

Le diagramme d'état d'un corps pur rassemble, dans un même diagramme (T, P), les trois courbes de fusion, de sublimation et de vaporisation. Il est caractéristique du corps pur considéré.

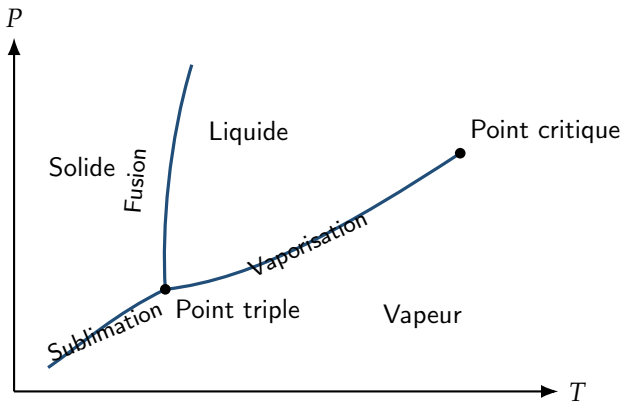


FIGURE 1 : Schéma qualitatif d'un diagramme d'état (T, P) d'un corps pur.

Le diagramme tridimensionnel d'état peut être étudié à l'aide de trois types de diagrammes : le diagramme (P, T), le diagramme isotherme de Clapeyron (P, V) et le diagramme isobare (T, V). Les dessins suivants sont des schémas de principe des coupes ou projections d'une surface d'état (P, V, T).

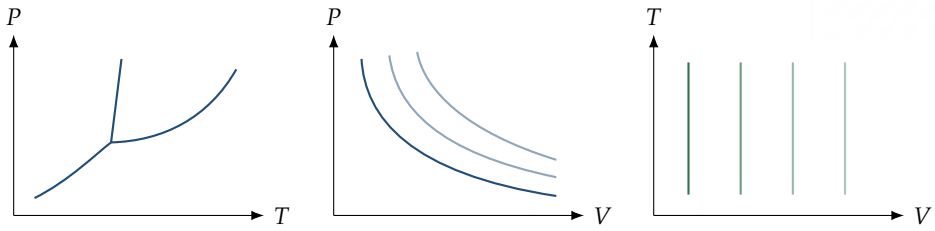
1.5 Fonctions d'état et différentielles

À l'équilibre, une équation d'état est une relation entre les variables d'état qui peut s'écrire sous la forme

$$f(\text{variables d'état}) = 0.$$

Pour un système décrit par P, V, T, n, U, une telle relation s'écrit par exemple $f(P, V, T, n, U) = 0$. Pour n moles de gaz parfait, dans un système fermé où n est constant :

$$PV - nRT = 0.$$



Projection (P,T) Clapeyron (P,V) Isobare (T,V)

FIGURE 2 : Représentations schématiques des projections thermodynamiques.

Une fonction d'état F est associée aux variables d'état par une relation du type $F = f(P,V,T,n,\ldots)$. Elle est définie lorsque les variables d'état le sont, c'est-à-dire à l'équilibre. Sa variation entre l'état 1 et l'état 2 est

$$\Delta F = F_2 - F_1,$$

et ne dépend pas de la nature de la transformation ayant conduit le système de 1 à 2.
Si F dépend de trois variables X,Y,Z, sa différentielle totale s'écrit

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{Y,Z}\mathrm{d}X + \left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_{X,Z}\mathrm{d}Y + \left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)_{X,Y}\mathrm{d}Z.$$

Les dérivées partielles sont des coefficients de variation locale, et non des rapports de variations finies. Entre un état initial 1 et un état final 2 :

$$\Delta F = \int_1^2 \mathrm{d}F = F_2 - F_1.$$

Cette variation ne dépend donc que des états extrêmes et non du type de transformation.

1.6 Fonctions de plusieurs variables et dérivées partielles

Pour un système monophasé, les variables d'état P,V,T sont liées par une équation $f(P,V,T) = 0$; deux variables indépendantes suffisent donc à déterminer la troisième. On peut, par exemple, écrire $P = g(V,T)$, soit $P(V,T)$. Sa différentielle totale est

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T. \tag{1}$$

De la même façon, on peut écrire $V(P,T)$ ou $T(P,V)$.
Les relations entre dérivées partielles à retenir sont :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

Les relations réciproques sont :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}.$$

1.7 Coefficients thermoélastiques

- Le **coefficient de dilatation isobare** est

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Il permet d'accéder à la variation du volume sous l'effet d'une petite variation de température à pression constante.

- Le **coefficient de compressibilité isotherme** est

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Il permet d'accéder à la variation de volume sous l'effet d'une petite variation de pression à température constante. Le signe moins est choisi pour que χ_T soit positif, car une compression isotherme diminue le volume.

- Le **coefficient isochore** β (sans nom spécifique dans le support) est

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Il permet d'accéder à la variation de pression provoquée par une petite variation de température à volume constant.

1.8 Notion de pression

La pression est une force par unité de surface ; c'est une grandeur scalaire :

$$p = \frac{F}{S}.$$

Définition 5.
Pression partielle d'un gaz La pression partielle d'un gaz est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul à occuper le volume V. La pression d'un mélange de gaz est la somme des pressions partielles :

$$p = \sum_{i=1}^{k} p_i.$$

Pour un mélange idéal, la pression partielle de l'espèce i est liée à sa fraction molaire $x_i = n_i/n$ par $p_i = x_i p$.

Définition 6.
Pression dans un liquide La variation de pression est due au poids du fluide situé au-dessus du point étudié. En prenant z comme coordonnée verticale orientée vers le haut :

$$p(z) + \rho g z = \text{constante}$$

Définition 7.
Théorème d'Archimède La résultante des forces de pression (poussée d'Archimède) agissant sur un corps immergé dans un ou plusieurs fluides est égale et directement opposée au poids du volume de fluide déplacé :

$$\vec{\Pi} = -\rho V \vec{g}.$$

Pour un gaz, la masse volumique est très faible ; en première approximation, la pression est uniforme dans les enceintes de taille raisonnable.

1.9 Notion de température

La température thermodynamique, ou température absolue, traduit le degré d'agitation des particules et est proportionnelle à l'énergie cinétique microscopique. Pour N particules de masse m et de vitesse quadratique moyenne u :

$$\frac{1}{2}Nmu^2 = \frac{3}{2}Nk_BT.$$

La constante de Boltzmann vaut $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}$. La constante des gaz parfaits est

$$R = k_B N_A = 8{,}314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}.$$

La relation entre le degré Celsius θ et la température en kelvins est

$$\theta\ (^\circ\mathrm{C}) = T\ (\mathrm{K}) - 273{,}15.$$

1.10 Modèle du gaz parfait

Un gaz est supposé parfait si les hypothèses suivantes sont satisfaites :

- les particules sont assimilées à des points matériels, leur diamètre étant très inférieur à la distance intermoléculaire ;
- les collisions avec les parois sont des chocs élastiques et les particules n'exercent pas de forces d'interaction les unes sur les autres ;
- le gaz est isotrope et homogène ;
- son équation d'état est $pV = nRT$;
- son énergie interne ne dépend que de sa température : c'est la première loi de Joule.

Les gaz usuels (air, vapeur d'eau, etc.) sont souvent assimilés à des gaz parfaits dans les conditions usuelles. Les gaz diatomiques et triatomiques peu denses peuvent également se comporter comme des gaz parfaits si les interactions moléculaires sont négligeables.

Température cinétique

La théorie cinétique conduit à

$$p = \frac{1}{3}\frac{N}{V}mu^2, \qquad pV = \frac{1}{3}Nmu^2.$$

En identifiant avec $pV = nRT$ et en utilisant $N = nN_A$, on obtient

$$nRT = \frac{1}{3}Nmu^2, \qquad T = \frac{mu^2}{3k_B}.$$

La température cinétique est donc proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des molécules.

Énergie interne du gaz parfait

L'énergie interne U d'un corps est la somme des énergies cinétiques et potentielles d'interaction de ses constituants. Pour un gaz parfait monoatomique :

$$U = \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}Nmu^2 = \frac{3}{2}nRT.$$

Pour un gaz parfait diatomique dans le modèle indiqué par le support :

$$U = \frac{5}{2}nRT.$$

Mélange idéal de gaz parfaits

Un mélange idéal est un mélange sans interaction chimique. Pour le volume total V occupé par le mélange et le nombre total de moles n :

$$n = \sum_{i=1}^{k} n_i, \qquad p = \sum_{i=1}^{k} p_i,$$

et chaque constituant vérifie

$$p_i V = n_i RT.$$

1.11 Fluides de Van der Waals

Les hypothèses du gaz parfait ne sont plus valables pour certains gaz réels :

- les particules ont une dimension non nulle ; le volume V doit être remplacé par $V - nb$, où b est le covolume ;
- les particules interagissent ; le terme de pression doit alors être modifié.

Une première approximation est

$$p \simeq \frac{nRT}{V} - \frac{n^2 a}{V^2}.$$

L'équation d'état de Van der Waals devient

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Les coefficients a et b sont approximativement constants. La formule devient imprécise lorsque la masse volumique du gaz est élevée ; elle sert à approcher le comportement d'un gaz réel dans certaines conditions.

Formules à retenir du chapitre 1

Notion	Relation à connaître
Système	Système isolé, fermé, adiabatique, homogène, isotrope
Pression dans un liquide	$p(z) + \rho g z =$ constante
Équation d'état d'un gaz parfait	$PV = nRT$
Énergie interne d'un gaz parfait monoatomique	$U = \frac{3}{2} nRT$
Énergie interne d'un gaz parfait diatomique	$U = \frac{5}{2} nRT$
Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}314\ \mathrm{J K^{-1} mol^{-1}}$
Pression d'un mélange idéal de gaz parfaits	$P = \sum_{i=1}^{k} P_i$

2 Notions de base sur les systèmes énergétiques

2.1 Transformation d'un système : définitions et généralités

On considère un système S qui n'est pas isolé et peut donc subir des échanges d'énergie avec l'extérieur.

Définition 8.
Transformation Une transformation est l'évolution d'un système d'un état d'équilibre à un autre. Le temps de passage peut être variable : une transformation peut être lente ou rapide. Une transformation tend à faire évoluer le système vers un état d'équilibre. On distingue notamment :

- l'équilibre mécanique (égalité des pressions) ;
- l'équilibre thermique (égalité des températures) ;
- l'équilibre chimique (égalité entre Q_r et K) ;
- l'équilibre électrique (égalité des potentiels entre deux points).

Définition 9.
Transformation réversible Une transformation réversible est une transformation idéale qui peut être considérée comme le passage d'un état initial à un état final par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins, aussi bien avec l'extérieur qu'au sein du système. Cette situation est quasiment impossible à réaliser parfaitement, mais permet de simplifier les calculs. En général, on la modélise comme une transformation très lente, ou quasi-statique.
Elle vérifie trois critères :

1. perturbations infinitésimales ;
2. établissement de l'équilibre après chaque perturbation ;
3. possibilité de retourner en arrière (réversibilité).

Définition 10.
Transformation irréversible Une transformation irréversible ne passe pas par des états d'équilibre. Elle est par essence rapide et brutale ; revenir à l'état initial nécessite une injection d'énergie.
Exemple : on laisse tomber brutalement un piston chargé d'une masse sur un volume de gaz. L'air sous le piston se comprime et sa température augmente (loi des gaz parfaits). Si l'on enlève la masse, l'air se détend, mais le piston ne revient pas jusqu'à sa position initiale, car il y a eu des pertes de chaleur par les parois.

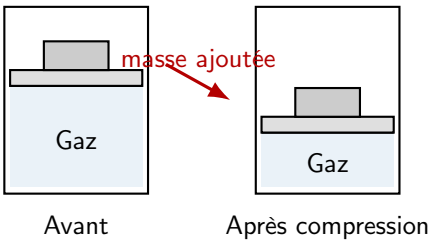


FIGURE 3 : Schéma de principe d'une compression brutale par déplacement d'un piston.

Définition 11.
Transformation ouverte, fermée et cyclique

- Une transformation **ouverte** est une transformation pour laquelle l'état initial diffère de l'état final.
- Une transformation **fermée** est un processus thermodynamique au cours duquel l'état final est identique à l'état initial : le système a décrit un cycle. Toute transformation cyclique peut être décomposée en la somme de deux transformations ouvertes.
- Une transformation **cyclique** est une transformation pour laquelle l'état initial et l'état final sont confondus.

Définition 12.
Transformations à variables contraintes

- **Isobare :** la pression du système reste constante tout au long du chemin suivi.
- **Monobare :** les pressions des états initial et final sont égales, mais la pression peut varier au cours de la transformation.
- **Isochore :** le volume reste constant.
- **Isotherme :** la température reste constante. L'équilibre thermique étant souvent long à établir, une transformation isotherme est généralement modélisée comme réversible. Une transformation isotherme n'est pas nécessairement adiabatique.
- **Monotherme :** les températures des états initial et final sont égales, mais la température peut varier au cours de la transformation ; le processus est le plus souvent irréversible.
- **Adiabatique :** il n'y a aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur. Elle n'est pas nécessairement isotherme ; par exemple, la température d'un gaz comprimé dans une enceinte adiabatique augmente.
- **Isoénergétique :** l'énergie interne du système reste constante.
- **Isenthalpique :** l'enthalpie du système reste constante.
- **Isentropique :** l'entropie du système reste constante.

Une **compression** s'accompagne d'une diminution de volume. Une **détente** correspond à une augmentation du volume du fluide. Elles peuvent notamment être adiabatiques, isothermes ou isobares selon les conditions imposées.

2.2 Diagrammes thermodynamiques

Un diagramme thermodynamique est une représentation graphique de l'état thermodynamique d'un système. Il permet de visualiser les évolutions du fluide et de mesurer directement certaines grandeurs.

Définition 13.
Diagramme de Clapeyron (ou diagramme de Watt) Il utilise les coordonnées (P, V) : la pression P est portée en ordonnée et le volume V en abscisse. Le travail élémentaire reçu par un fluide soumis à des forces de pression, pour une transformation quasi-statique, est $\delta W = -P\mathrm{d}V$. Le travail total est donc

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\,\mathrm{d}V.$$

Dans le diagramme (P, V), la valeur absolue de ce travail correspond à l'aire comprise entre la courbe $P = f(V)$, l'axe des volumes et les droites verticales V_i et V_f.

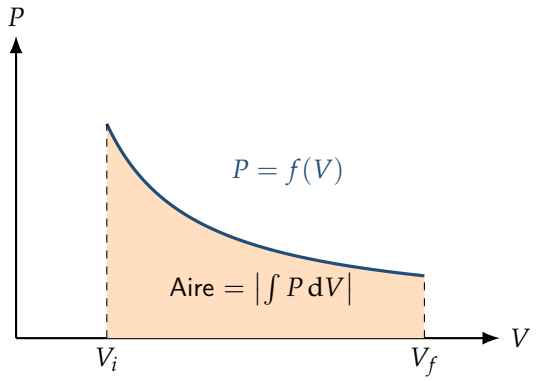


FIGURE 4 : L'aire sous la courbe dans un diagramme de Clapeyron représente la valeur absolue du travail des forces de pression.

Un autre diagramme utilisé est le **diagramme entropique**, de coordonnées (T, S).

Exemples de transformations dans le diagramme de Clapeyron

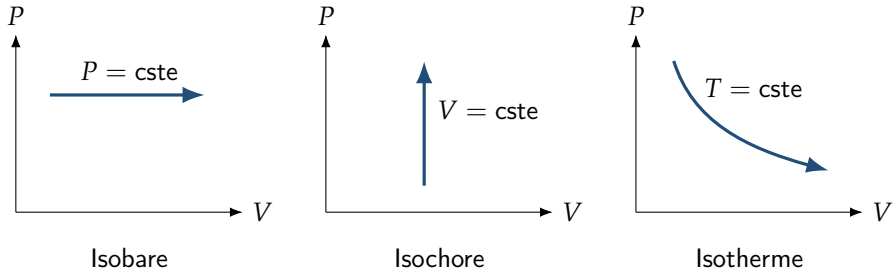


FIGURE 5 : Schémas qualitatifs d'une transformation isobare, isochore et isotherme.

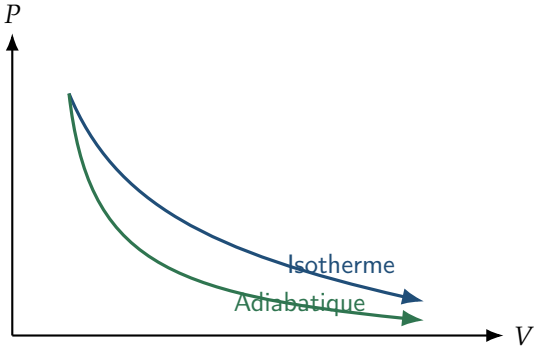


FIGURE 6 : Schéma qualitatif : à partir du même état, l'adiabatique est représentée plus raide que l'isotherme.

2.3 Énergie, travail mécanique et chaleur latente

L'énergie existe sous différentes formes : cinétique, potentielle, thermique, chimique, électrique, magnétique, nucléaire, etc. Une forme d'énergie peut être transformée en une autre :

- une pile convertit l'énergie chimique en énergie électrique ;
- lors d'une combustion, l'énergie chimique est convertie en énergie thermique (réaction exothermique) ;
- un moteur convertit l'énergie électrique en énergie mécanique ; un générateur réalise la transformation inverse ;
- un moteur thermique transforme l'énergie thermique en énergie mécanique ; une pompe à chaleur réalise un transfert inverse dans le sens utile.

L'énergie d'un système est la somme des énergies emmagasinées par toutes ses particules. Elle comprend notamment :

- l'énergie de liaison microscopique entre les constituants ;
- l'énergie cinétique des particules ;
- l'énergie d'interaction entre les particules du système (forces de Van der Waals, etc.) ;
- l'énergie d'interaction des particules avec l'extérieur.

Définition 14.
Travail Le travail est un transfert d'énergie d'un système à un autre qui se fait par un mouvement d'ensemble ordonné, provoqué par des forces mécaniques, le plus souvent des forces de pression. Il est noté W et se mesure en joules. Avec la convention adoptée, W est positif lorsque le système reçoit du travail de l'extérieur et négatif lorsqu'il en produit. Pour une transformation quasi-statique d'un fluide soumis à des forces de pression :

$$\delta W = -P\,\mathrm{d}V, \qquad W = -\int_{V_i}^{V_f} P\,\mathrm{d}V.$$

Définition 15.
Chaleur La chaleur Q est une quantité d'énergie échangée entre un système et l'extérieur. Elle caractérise un transfert d'énergie, généralement de la source chaude vers le corps froid. Comme le travail, la chaleur échangée dépend du chemin suivi entre l'état initial et l'état final. On a $Q > 0$ lorsque le système reçoit de la chaleur.
Lors du chauffage d'un gaz dans un cylindre muni d'un piston, la chaleur Q et le travail W ont la même dimension : celle d'une énergie.
Expérimentalement, certains corps sont plus difficiles à chauffer que d'autres. L'augmentation de température est reliée à la quantité de chaleur reçue par

$$Q = mc\Delta T,$$

où m est la masse du corps, c la capacité thermique massique (ou chaleur spécifique) et ΔT la variation de température. La capacité thermique massique est élevée pour l'eau et faible pour certains métaux.

Substance (phase)	Capacité thermique massique $(\mathbf{J\,kg^{-1}\,K^{-1}})$
Air (gaz)	1005
Cuivre (solide)	385
Eau (gaz)	1850
Eau (liquide)	4186
Hélium (gaz)	3160
Mercure (solide)	139

Fournir de la chaleur à un système ne signifie pas nécessairement augmenter sa température. Pour vaporiser un corps, il faut apporter de la chaleur alors que la température reste constante pendant le changement de phase à pression constante. Pour l'eau à la pression atmosphérique, l'apport de chaleur élève la température jusqu'à environ $100\,^{\circ}\mathrm{C}$; au cours de la vaporisation, la chaleur ajoutée sert ensuite à évaporer une partie de l'eau sans augmenter la température. La température recommence à augmenter lorsque toute l'eau a été transformée en vapeur et que l'on continue le chauffage.

Définition 16.
Paroi diathermale Une paroi diathermale est parfaitement perméable à la chaleur (contrairement à une paroi adiabatique).

Définition 17.
Thermostat Un thermostat est un système à température constante ne pouvant échanger que de la chaleur avec l'extérieur, et non du travail ni de la matière.
Historiquement, la chaleur s'exprimait en calories : une calorie est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gramme d'eau sous une pression d'une atmosphère pour augmenter sa température de 1 K. La conversion est

$$1 \text{ cal} = 4{,}186 \text{ J}.$$

Définition 18.
Chaleur latente La chaleur latente est la chaleur que doit perdre ou gagner un corps pour changer de phase, et non pour augmenter sa température. Un changement de phase s'effectue donc à température constante si la pression est constante. Pour la fusion de la glace, en notant L_f la chaleur latente massique de fusion :

$$Q_L = mL_f$$

Pour augmenter la température d'une quantité d'eau initialement sous forme de glace, il faut d'abord fournir la chaleur nécessaire pour fondre la glace, puis seulement la chaleur nécessaire pour augmenter la température de l'eau :

$$Q_{\text{totale}} = mc\Delta T + Q_L.$$

La chaleur latente traduit l'inertie du corps à modifier son état physique. La chaleur nécessaire à un changement de phase peut être très élevée par rapport à celle nécessaire pour élever la température. À titre d'exemple, pour 1 kg d'eau, la chaleur latente de vaporisation indiquée dans le support est 2256 kJ, tandis que la chaleur nécessaire pour élever sa température de 100 °C est 418 kJ.

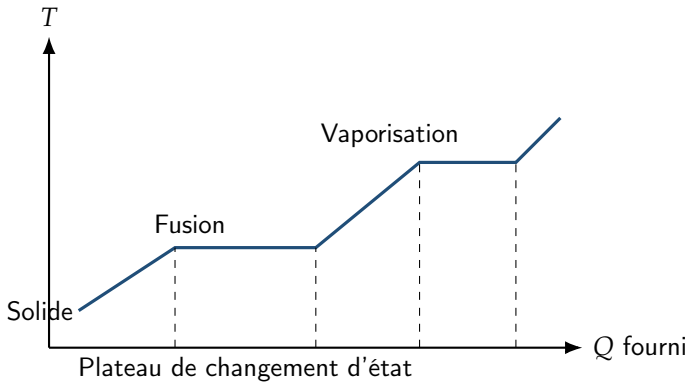


FIGURE 7 : Courbe schématique de chauffage avec des paliers de changement de phase.

3 Premier principe de la thermodynamique

3.1 Énoncé du premier principe et enthalpie

À tout système, on associe une fonction d'état extensive notée U, représentant son énergie interne. Au cours d'une transformation, la variation de l'énergie interne est égale à l'énergie reçue algébriquement par le système. L'énergie interne est la somme des énergies cinétique et potentielle de toutes les particules à l'échelle microscopique : c'est l'énergie totale microscopique du système.
Pour un système fermé, sans échange de matière avec l'extérieur mais pouvant échanger du travail et de la chaleur, on écrit

$$\Delta U = U_f - U_i = W_{i\to f} + Q_{i\to f}$$

avec i et f les états initial et final, $W_{i\to f}$ le travail reçu et $Q_{i\to f}$ la chaleur reçue au cours de la transformation.
Le premier principe peut être présenté comme :

- le **principe de l'état initial et de l'état final**, puisque $W+Q$ ne dépend que des états extrêmes, alors que W et Q dépendent du chemin suivi ;
- le **principe d'équivalence chaleur/travail**, puisque W et Q jouent le même rôle ; sur un cycle, $W+Q=0$;
- le **principe de conservation de l'énergie**, puisqu'il traduit un bilan énergétique entre le système et le milieu extérieur.

Pour une transformation infinitésimale :

$$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q.$$

Le symbole d indique une différentielle totale pour une fonction d'état, tandis que δ indique que W et Q dépendent du chemin suivi et ne sont pas des différentielles totales exactes. Pour une transformation cyclique, $\Delta U = 0$, et l'expression totale est

$$U_2 - U_1 = W + Q.$$

Définition 19.
Enthalpie On introduit la fonction d'état extensive appelée enthalpie, notée H, et définie par

$$H = U + PV$$

L'enthalpie d'un fluide qui s'écoule dans un canal fixe et adiabatique reste constante ; la transformation est alors dite isenthalpique : $\Delta H = 0$. Dans une transformation à pression extérieure constante, la variation d'enthalpie d'un système est égale à la chaleur échangée.

3.2 Capacités calorifiques

On considère un système monophasé de masse m comportant n moles et décrit par les variables P, V, T. Les capacités calorifiques permettent de relier le transfert de chaleur à la variation de température.

3.2.1 Transformation isochore

Pour une transformation élémentaire à volume constant, les variables indépendantes peuvent être choisies comme V et T, avec une température qui passe de T à $T + \mathrm{d}T$.
La **capacité calorifique massique à volume constant** est la quantité de chaleur à fournir à $1\ \mathrm{kg}$ du système pour augmenter sa température de $1\ \mathrm{K}$ à volume constant :

$$\delta Q = m C_{V,\text{massique}}\, \mathrm{d}T.$$

La **capacité calorifique molaire à volume constant** est la quantité de chaleur à fournir à une mole du système pour augmenter sa température de $1\ \mathrm{K}$ à volume constant :

$$\delta Q = n C_{V,\text{molaire}}\, \mathrm{d}T.$$

3.2.2 Transformation isobare

Pour une transformation élémentaire à pression constante, on choisit P et T, avec une température qui passe de T à $T + \mathrm{d}T$.
La **capacité calorifique massique à pression constante** est la quantité de chaleur à fournir à $1\ \mathrm{kg}$ pour augmenter sa température de $1\ \mathrm{K}$ à pression constante :

$$\delta Q = m C_{P,\text{massique}}\, \mathrm{d}T.$$

La **capacité calorifique molaire à pression constante** est la quantité de chaleur à fournir à une mole pour augmenter sa température de $1\ \mathrm{K}$ à pression constante :

$$\delta Q = n C_{P,\text{molaire}}\, \mathrm{d}T.$$

3.3 Expressions des capacités calorifiques

Les expressions en fonction de l'énergie interne U et de l'enthalpie H sont :

- capacité calorifique massique à volume constant :
$$C_{V,\text{massique}} = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V ;$$
- capacité calorifique molaire à volume constant :
$$C_{V,\text{molaire}} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V ;$$
- capacité calorifique massique à pression constante :
$$C_{P,\text{massique}} = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P ;$$
- capacité calorifique molaire à pression constante :
$$C_{P,\text{molaire}} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P .$$

3.4 Coefficients calorimétriques

Pour une transformation quelconque faisant passer le système de l'état (P, V, T) à l'état $(P + \mathrm{d}P, V + \mathrm{d}V, T + \mathrm{d}T)$, on peut choisir deux variables indépendantes et écrire, suivant le choix effectué :

$$\delta Q = C_V\,\mathrm{d}T + l\,\mathrm{d}V,$$
$$\delta Q = C_P\,\mathrm{d}T + h\,\mathrm{d}P,$$
$$\delta Q = \lambda\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}V.$$

Les coefficients $C_V, l, C_P, h, \lambda, \mu$ sont appelés **coefficients calorimétriques** du système. Ils peuvent être rapportés à l'unité de masse ou à la mole ; ils caractérisent alors le corps qui constitue le système.

3.5 Coefficients calorimétriques du gaz parfait et équation de Laplace

Définition 20.
Première loi de Joule L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Définition 21.
Deuxième loi de Joule L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.
Pour le modèle monoatomique considéré dans les valeurs numériques du support, avec $n = 1$ mole :

$$C_{V,\text{molaire}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R,$$
$$C_{P,\text{molaire}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}R.$$

On obtient alors la relation de Mayer :

$$C_{P,\text{molaire}} - C_{V,\text{molaire}} = R$$

Le coefficient adiabatique γ est défini par

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}.$$

L'équation de Laplace donnée dans le support est

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

Les autres formes de l'équation de Laplace sont indiquées comme devant être démontrées en travaux dirigés.

4 Exercices

Vous pouvez continuer à vous exercer avec les vidéos sur la chaine youtube de jai20enphysique, où vous y retrouverez des notions de cours ainsi que des exercices corrigés.

Les exercices sont classés suivant les sections du cours.

4.1 Td 1

Exercice 1 Équilibre macroscopique d'un GP

Une bouteille de plongée sous-marine faite en acier, munie d'un détendeur, contient dans un volume $V_i = 60\,\mathrm{L}$ de l'air comprimé (assimilé à un gaz parfait) sous une pression $P_i = 15\,\mathrm{bar}$. En ouvrant le détendeur à la pression atmosphérique voisine de $1\,\mathrm{bar}$, quel volume d'air peut-on extraire à température constante ?

[thermo-0000]

Exercice 2 Pneu qui s'échauffe en roulant

Un pneu de volume supposé constant est gonflé « à froid » à la température $t = 20\,^\circ\mathrm{C}$ sous une pression de $2.1\,\mathrm{bar}$. Après avoir roulé un certain temps, le pneu s'est échauffé et affiche une nouvelle pression de $2.3\,\mathrm{bar}$. Calculer la nouvelle température de l'air dans le pneu ; l'air est considéré comme un gaz parfait.

[thermo-0001]

Exercice 3 Dérivées partielles d'une fonction à trois variables

Trouver toutes les dérivées partielles de la fonction

$$f(x,y,z) = \frac{x^2y^3}{z}.$$

[thermo-0002]

Exercice 4 Différentielle totale

Calculer la différentielle totale de la fonction

$$f(x,y) = x^3e^{5y}.$$

[thermo-0003]

Exercice 5 Film mince d'eau savonneuse

L'équation d'état d'un film mince d'eau savonneuse se met sous la forme suivante :

$$(\sigma - \sigma_0)S = cT,$$

où σ est la tension superficielle de l'eau savonneuse, S la surface de la pellicule, T la température, et c et σ_0 sont deux constantes.

1. Calculer les dérivées partielles suivantes :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\sigma, \qquad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial S}\right)_T, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_S.$$

2. Faire le produit de ces trois dérivées partielles. Que peut-on remarquer ?

[thermo-0004]

4.2 Td 2

Exercice 6 Travail des forces pressantes

Une mole de gaz réel, d'équation

$$P(V-b)=RT$$

avec R et b constantes, est comprimée très lentement du volume $2V_0$ au volume V_0, à température constante T_0. Exprimer le travail W (de la part des forces pressantes) reçu par le gaz.

[thermo-0005]

Exercice 7 Isotherme et adiabatique

Dans le diagramme de Clapeyron, considérons un point M, représentant l'état d'un gaz parfait, défini par les variables d'état P, V, T. Considérons l'isotherme et l'adiabatique passant par M.

1. Faire un schéma simple de la situation.
2. Déterminer l'équation de l'isotherme, en faisant apparaître une constante C_1.
3. Déterminer l'équation de l'adiabatique, en faisant apparaître une constante C_2.
4. Déterminer la pente de l'isotherme au point M.
5. Déterminer la pente de l'adiabatique au point M.
6. Au point M, est-ce l'isotherme ou l'adiabatique qui a la pente la plus forte ? Quelle est la valeur du rapport des pentes ?

[thermo-0006]

Exercice 8 Travail des forces de pression au cours d'un cycle

Considérons un cycle de forme elliptique simple horizontale, en coordonnées de Clapeyron. Le chemin fermé se parcourt dans le sens trigonométrique ; l'état de départ est noté 1 (sur le point le plus à gauche de l'ellipse), et l'on note un état intermédiaire à mi-chemin. Le cycle est donc formé de la somme des transformations $1 \to 2$ (chemin inférieur) et $2 \to 1$ (chemin supérieur).

1. Faire un schéma simple de la situation.
2. Pour la transformation $1 \to 2$, écrire l'expression du travail W_1 des forces de pression.
3. Représenter $|W_1|$ par l'aire hachurée en traits horizontaux sous la courbe inférieure $1 \to 2$. Le travail W_1 est-il négatif ou positif ?
4. Pour la transformation $2 \to 1$, écrire l'expression du travail W_2 des forces de pression.
5. Représenter $|W_2|$ par l'aire hachurée en traits obliques sous la courbe supérieure $2 \to 1$. Le travail W_2 est-il positif ou négatif ?
6. Donner l'expression du travail total W en fonction de W_1 et W_2.
7. Par quoi est représenté $|W|$? Est-il positif ou négatif ?

Concept important à retenir : la valeur absolue du travail effectué au cours d'un cycle est égale à l'aire du cycle représenté en coordonnées de Clapeyron. Si le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique, le travail est positif (absorbé par le système) ; s'il est parcouru dans le sens des aiguilles d'une montre, le travail est négatif (cédé par le système).

[thermo-0007]

Exercice 9 Travail reçu par un GP au cours d'une transformation isotherme réversible

Considérons une transformation isotherme réversible à la température T de l'état (P_0, V_0) à l'état (P_1, V_1). Déterminer l'expression littérale du travail reçu par n moles de ce gaz lors de cette transformation, en fonction de n, R, T, V_1, V_0, puis en fonction de n, R, T, P_1, P_0. Si la transformation est une compression isotherme, le travail est-il reçu ou cédé par le gaz ? Déterminer l'expression de la chaleur Q reçue ou donnée par le gaz ?

[thermo-0008]

Exercice 10 Variation d'énergie interne et d'enthalpie

1. À volume constant, démontrer que $Q_V = \Delta U$.
2. À pression constante, démontrer la relation de l'enthalpie $H = U + PV$ et démontrer de deux façons que $Q_P = \Delta H$.

[thermo-0009]

4.3 Td 3

Exercice 11 Travail reçu par un GP au cours d'une transformation adiabatique réversible

Considérons une transformation adiabatique réversible de l'état (P_0, V_0, T_0) à l'état (P_1, V_1, T_1). Déterminer l'expression littérale du travail reçu par le gaz lors de cette transformation, en fonction de n, R, γ, T_1, T_0.

[thermo-0010]

Exercice 12 Dessiner des isothermes. Rapport des capacités calorifiques γ. Équations de Laplace

Considérons un système constitué de n moles de gaz parfait subissant une transformation quasi-statique adiabatique élémentaire de l'état (P, V, T) à l'état $(P + \mathrm{d}P, V + \mathrm{d}V, T + \mathrm{d}T)$ avec $\mathrm{d}P > 0$.

1. En coordonnées de Clapeyron, même sans connaître l'équation de la courbe représentant une adiabatique, tracer les isothermes à T et à $T + \mathrm{d}T$. L'état initial est représenté par un point A de l'isotherme T et l'état final par un point A' de l'isotherme $T + \mathrm{d}T$. Comme U est une fonction d'état indépendante du chemin suivi, on peut aussi dessiner un point intermédiaire A'' à la suite d'une transformation isochore. On peut donc raisonner sur deux chemins possibles : AA' et $AA''A'$.
2. Sur le chemin direct AA', déterminer l'expression de $\mathrm{d}U$ à l'aide du premier principe élémentaire.
3. Sur le chemin AA'' isochore, déterminer l'expression de la variation d'énergie interne $\mathrm{d}U_{A\to A''}$.
4. Sur le chemin $A''A'$ isotherme, déterminer l'expression de la variation d'énergie interne $\mathrm{d}U_{A''\to A'}$.
5. À partir des trois questions précédentes, déterminer l'expression littérale de $\mathrm{d}T$ en fonction de P, $\mathrm{d}V$, n et C_V.
6. Différencier l'équation d'état du gaz parfait en considérant qu'aucune des trois variables n'est fixe au cours de la transformation. En reportant le résultat de la question 5 et à l'aide de la relation de Mayer, trouver :

$$\frac{C_P}{C_V} P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = 0.$$

7. Le rapport C_P/C_V est appelé « coefficient adiabatique » ou « coefficient de Laplace » et est noté γ. Pour un gaz parfait monoatomique $\gamma = 5/3$; pour un gaz parfait diatomique $\gamma = 7/5 = 1{,}4$. Si l'on envisage une transformation adiabatique finie de l'état initial (P_1, V_1, T_1) à l'état final (P_2, V_2, T_2), et en partant du résultat de la question 6, démontrer l'équation de Laplace :

$$PV^\gamma = \text{cste}.$$

Cette relation donne l'équation de la courbe représentant une adiabatique en coordonnées de Clapeyron, qui relie les points A et A'.

8. À l'aide de la première équation de Laplace, démontrer les deux autres équations :

$$T^{\gamma}P^{1-\gamma} = \text{cste}, \qquad TV^{\gamma-1} = \text{cste}.$$

[thermo-0011]

4.4 Td 4

Exercice 13

Calculer la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de une tonne d'eau de 20°C à 80°C. Si cette énergie servait intégralement à soulever cette même masse d'eau d'une hauteur h, quelle serait l'altitude atteinte ? Données : $c_{\text{eau}} = 4180\ \text{J.kg}^{-1}.^{\circ}\text{C}^{-1}; g = 10\ \text{N.kg}^{-1}$.

[thermo-0012]

Exercice 14

Dans un radiateur, l'eau circulant dans les tuvaux entre à la température de 70°C et en ressort à la température de 35 °C. Le débit est de $2\ell.\text{min}^{-1}$.

1. Calculer la quantité de chaleur Q cédée, chaque minute, par l'eau au milieu extérieur. On donne : $c_{\text{eau}} = 4,180\ \text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
2. En déduire la puissance thermique reçue par le milieu extérieur.

[thermo-0013]

Exercice 15

On introduit 100 g d'eau à 20°C dans un congélateur dont la température est maintenue à -15 °C. On obtient un bloc de glace à -15°C. Quelle est la quantité de chaleur que le congélateur doit évacuer ? On donne : chaleur massique de l'eau liquide : 4180J. $\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$: chaleur massique de la glace : 2100 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; chaleur latente de fusion de la glace : 335kJ.kg^{-1}.

[thermo-0014]



Étudiant(e) (Nom, Prénom) : .....

Promotion, groupe : .....

Email : .....

Auteurs de ces notes de cours

Cours rédigé par Fabien Bechu et mis en forme par Antoine Géré.
Relu par (**coming soon**).