



Ecole
supérieure
d'agro-
développement
international

Année universitaire 2026-2027

THERMODYNAMIQUE

Partie 1

2^{ème} année

Fabien BECHU

CHAPITRE 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. DEFINITIONS

Un système macroscopique est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, déformable ou indéformable, étanche ou perméable, adiabatique ou diatherme (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).

Pour illustrer : en mécanique des fluides on peut employer l'expression « volume de contrôle », pour décrire le volume d'un fluide que l'on étudie, de façon cinématique, dynamique, thermodynamique.. etc.

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 celui utilisé par les astronomes..

2. DIFFERENTS TYPES DE SYSTEMES

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. Ces considérations permettent de définir les deux types de systèmes rencontrés en thermodynamique macroscopique :

NATURE DU SYSTEME	FERME	OUVERT
Echange de matière	Non	Oui
Echange d'énergie	Oui	Oui

Un système fermé qui n'échange pas d'énergie est appelé système isolé.

Un système adiabatique : pas d'échange de chaleur avec l'extérieur.

Un système homogène : a les mêmes propriétés en tout point (monophasé).

Un système hétérogène : n'a les mêmes propriétés en tout point.

3. DESCRIPTION DE L'ETAT D'UN SYSTEME

Décrire l'état d'un système, c'est préciser la valeur d'un nombre minimum de grandeurs physiques facilement mesurables, elles s'appellent les variables d'état indépendantes. Un système **ne se décrit uniquement qu'à l'équilibre**. Les variables d'état permettent de reconstituer expérimentalement et sans ambiguïté l'état macroscopique du système avec un ensemble de propriétés parfaitement définies.

- Les variables les plus utilisées sont : la température T du système, sa pression p , son volume V , la quantité de matière n , ou la masse m de chacun des constituants du système.

Il existe deux types de variables :

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

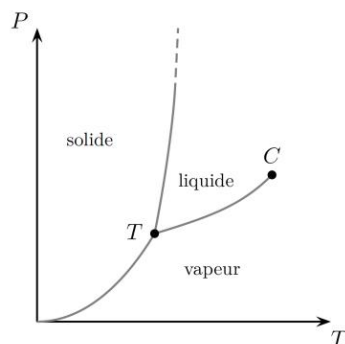
Remarque : les 4 variables de la thermodynamique (p, T, V, n) ne sont pas indépendantes.

Exemple : si on diminue V pour un même n , on augmente P .

- Il existe le concept de **fonctions d'état** : c'est une fonction des variables d'état (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 dépendra donc que de l'état initial et de l'état final du système (fonction différentiable).
- Attention : W et Q ne sont pas des fonctions d'état.
- **Equation d'état** : relation qui lie certaines variables d'état du système, la plus utilisée est $pV = nRT$, cette équation est due à Boyle et Mariotte, Avogadro, Gay Lussac et Charles (+ 100 ans pour l'établir), elle montre l'importance d'exprimer la température comme une grandeur positive (sinon P ou V pourrait être négatif ..).
- Un système est dans un **état d'équilibre** si et seulement si ces variables d'état macroscopiques n'évoluent pas au cours du temps et sont uniformes en tout point du système.
- **Etat fluide** : état liquide et état gazeux.

4. NOTION MATHEMATIQUES

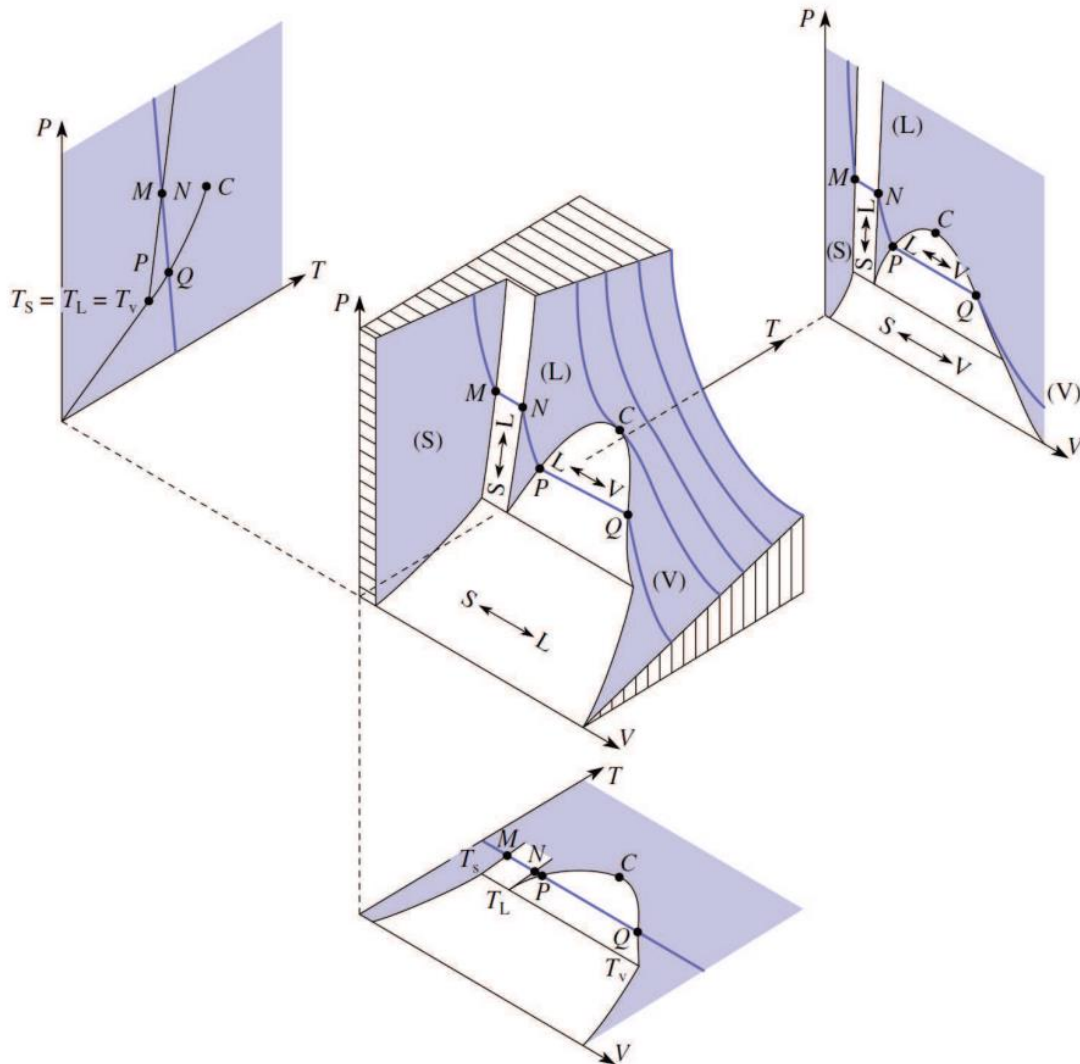
Les notions mathématiques très utiles en thermodynamique, seront largement revues et étudiées en cours de mathématiques. Le diagramme d'état d'un corps pur est l'ensemble des trois courbes de fusion, de sublimation et de vaporisation sur un même diagramme (T, P). Un diagramme d'état est caractéristique d'un corps pur donné. Il a l'allure suivante :



Source : PTSI lycée Sainte Geneviève.

Ce diagramme tridimensionnel est en fait construit à partir de trois types de diagrammes utilisés en thermodynamique : diagramme (P, T), diagramme isotherme de Clapeyron (P, V) et le diagramme isobare (T, V). Les figures ci-dessous montrent les diagrammes thermodynamiques comme des « coupes » ou des « projections » du diagramme (P, V, T).

La flèche indique la direction de projection.



Source : PTSI lycée Sainte Geneviève.

5. FONCTIONS D'ETAT ET DIFFERENTIELLES

Lorsqu'un système est dans un état donné, à l'équilibre, on appelle « **équation d'état** » toute relation entre les variables d'état qui se met sous la forme :

$$f(\text{variables d'état}) = 0$$

Considérons par exemple un système décrit par des **variables d'état** : P, V, T, n, U ; alors une **équation d'état** est du type :

$$f(P, V, T, n, U) = 0$$

Pour un système constitué de n moles de gaz parfait, avec n constant pour un système fermé, nous savons déjà que l'équation d'état s'écrit sous la forme :

$$PV - nRT = 0$$

On appelle « **fonction d'état** » une fonction F associées aux variables d'état par une relation du type :

$$F = f(P, V, T, n \dots)$$

Cette fonction est définie dès lors que les **variables d'état sont définies**, c'est-à-dire à l'équilibre.

Une fonction d'état est intéressante par sa variation entre un état 1 et un état 2. On montre que cette variation **ΔF ne dépend que de l'état 1 et de l'état 2**, et **indépendante de la nature de la transformation** qui a fait passer le système de l'état 1 à l'état 2 :

$$\Delta F = F_2 - F_1$$

Mathématiquement ceci est lié au fait que la fonction F est une **différentielle totale**, en effet, si l'on considère une fonction F , fonction d'état, de plusieurs variables X, Y, Z , variables d'état, on peut écrire :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{Y,Z} dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Y}\right)_{X,Z} dY + \left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)_{X,Y} dZ$$

Nous pouvons dans l'expression ci-dessus, identifier les trois **dérivées partielles**, qui ne sont pas des rapports, et les **variations infinitésimales** des trois variables.

Par suite, nous pouvons calculer la variation de la fonction F entre un état initial 1 et un état final 2 :

$$\Delta F = \int_1^2 dF = F_2 - F_1$$

Cette variation ne dépend que des valeurs de la fonction F dans l'état 1 et dans l'état 2, et non du type de transformation qui a fait passer le système de l'état 1 à l'état 2.

6. FONCTION DE PLUSIEURS VARIABLES, DERIVEES PARTIELLES

En thermodynamique, pour un système monophasé, les variables d'état sont P, V, T et l'équation d'état est :

$$f(P, V, T) = 0$$

elle constitue une relation entre les variables d'état dont deux sont indépendantes. On pourra donc écrire que, par exemple, la pression est une fonction du volume et de la température :

$$P = g(V, T)$$

que l'on note pour alléger $P(V, T)$ et calculer les dérivées partielles $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ la différentielle totale s'écrit donc alors :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad (1)$$

De la même façon nous pourrions écrire que V est une fonction de P et de T : $V(P, T)$.

Il faut retenir les relations entre dérivées partielles, très utiles en thermodynamique :

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

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

7. LES COEFFICIENTS THERMOELASTIQUES

- Le **coefficient de dilatation isobare** $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, permet d'accéder à la variation de volume sous l'effet d'une petite variation de température à pression constante.
- Le **coefficient de compressibilité isotherme** $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, permet d'accéder à la variation de volume sous l'effet d'une petite variation de pression à température constante. Comme une compression isotherme provoque une diminution de volume, on choisit de prendre le signe " - " dans la définition pour que χ_T soit positif.
- Le **coefficient « sans nom » isochore** $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, permet d'accéder à la variation de pression sous l'effet d'une petite variation de température à volume constant.

8. NOTION DE PRESSION

- Pression** : c'est une force par unité de surface (scalaire), c'est-à-dire

$$p = \frac{f}{S}$$

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

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

Remarque : voici la relation entre pression partielle et *fraction molaire* :

- Pour un liquide : *équation de la statique* : la variation de pression est due au poids du fluide, dans la colonne de fluide au-dessus du point étudié :

$$p(z) + \rho g z = Cte$$

- *Théorème d'Archimède* : « la résultante des forces de pression (la poussée d'Archimède) agissant sur un corps immergé, dans un ou plusieurs fluides, est égale et directement opposée au poids du volume des fluides déplacés » :

$$\vec{F} = -\rho V \vec{g}$$

- Pour un gaz : la masse volumique très faible, donc en première approximation, la pression est uniforme dans les enceintes de taille « raisonnable ».

9. NOTION DE TEMPERATURE

- *Température thermodynamique ou absolue* : la température est une notion intuitive, elle est liée à des sensations physiologiques, et difficile à quantifier. Il y a un besoin d'une définition objective : la température thermodynamique ou absolue, est un nombre qui traduit le degré d'agitation des particules et proportionnelle à l'énergie cinétique microscopique :

$$U = \frac{1}{2} N m u^2 = \frac{3}{2} k_B N T$$

Avec $k_B = 1,38.10^{-23} J/K$ qui est la **constante de Boltzmann**, u est la vitesse quadratique moyenne des particules de masse m , N est le nombre de particules et U est l'énergie interne du gaz contenant les N particules.

- Remarque : *la constante des gaz parfaits* est $R = k_B N_A = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$
- Relation entre le degré Celsius et le Kelvin : $\theta(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$

10. MODELE DU GAZ PARFAIT

Si un gaz est supposé parfait, il répond aux hypothèses suivantes :

- Il est constitué de sphères de diamètre très inférieur à la distance intermoléculaire (les particules sont des points matériels), donc la probabilité de collision entre 2 particules est considérée comme nulle.
- Les collisions avec les parois sont des chocs élastiques et les particules n'exercent aucune force les unes sur les autres (aucune force d'attraction gravitationnelle).
- Le gaz est isotrope et homogène.

- Son équation d'état est $pV = nRT$.
- Son **énergie interne n'est fonction que de sa température** (1^{ère} loi de Joule)

Remarque : les gaz usuels (air, vapeur d'eau...) sont assimilés à des GP (dont la masse volumique $\approx 1 \text{ kg/m}^3$). Les gaz di et triatomiques, peu denses, pour que leurs molécules n'interagissent pas entre elles, se comportent aussi comme des GP.

- Nous pouvons développer un nouveau concept : la température cinétique, les hypothèses du modèle permettent de montrer que :

$$p = \frac{N}{V} \frac{1}{3} m u^2$$

$$\text{donc} \quad pV = \frac{1}{3} N m u^2$$

$$\text{par indentification} \quad nRT = \frac{1}{3} N m u^2$$

$$\text{soit} \quad T = \frac{1}{3} N \frac{M}{R} u^2$$

T est la température cinétique ou température absolue (proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des molécules).

- L'énergie interne U d'un corps : est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle d'interaction des constituants de ce corps.

Pour un **gaz monoatomique**, on a :

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} N m u^2 \quad \boxed{U = \frac{3}{2} nRT}$$

Pour un **gaz diatomique**, on a :

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

- Mélange idéal de gaz parfaits : mélange sans interaction chimique, avec V le volume total occupé par le mélange et n le nombre total de moles :

$$n = \sum_{i=1}^k n_i$$

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

$$p_i V = n_i RT$$

11. FLUIDES DE VAN DER WAALS

Les hypothèses faites pour étudier les GP ne sont plus valables pour certains gaz :

- Les particules ont une dimension non nulle : le terme V doit donc être remplacé par $V - nb$, où b est appelé covolume.
- Les particules interagissent entre elles : le terme de pression doit être modifié :

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

Au final, l'équation d'état d'un gaz réel s'écrit :

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

Avec a et b qui sont deux coefficients approximativement constants, cette formule devient imprécise lorsque le gaz a une masse volumique élevée.

Cette formule est donc utilisée dans certaines conditions, pour se rapprocher au plus près du comportement d'un gaz réel.

Formules à retenir concernant le Chapitre 1 :

Notions	A connaître
Système	Système isolé, fermé, adiabatique, homogène, isotrope
Pression dans un liquide	$P(z) + \rho gz = \text{constante}$
Equation d'état d'un gaz parfait	$PV = nRT$
Energie interne U d'un gaz parfait	
a) Monoatomique	$U = \frac{3}{2} nRT$
b) Diatomique	$U = \frac{5}{2} nRT$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ SI}$
Pression d'un mélange idéal de gaz parfaits	$P = \sum_{i=1}^N P_i$

CHAPITRE 2 : Notions de base sur les systèmes énergétiques.

1. TRANSFORMATION D'UN SYSTEME : DEFINITIONS ET GENERALITES.

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

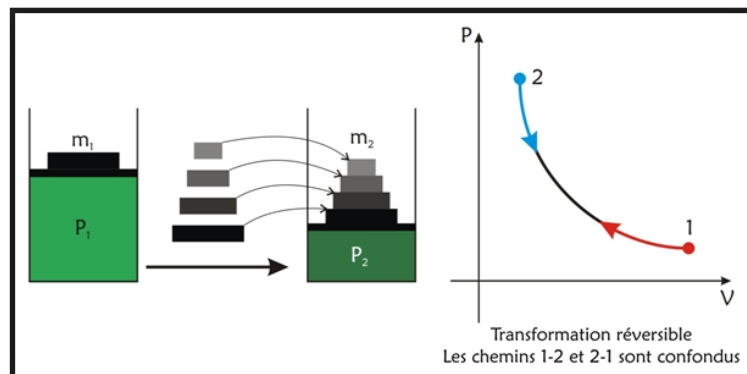
- Transformation : évolution d'un système d'un état d'équilibre à un autre, le temps de passage peut être variable, c'est-à-dire qu'une transformation peut être lente ou rapide.

Une transformation tend à faire évoluer le système vers un état d'équilibre, il en existe différentes sortes :

- ✓ Equilibre mécanique (égalité des pressions).
- ✓ Equilibre thermique (égalité des températures).
- ✓ Equilibre chimique (égalité entre Q_r et K).
- ✓ Equilibre électrique (égalité des potentiels entre deux points).
- ✓ Etc...
- Transformation réversible : transformation idéale qui peut être considérée comme le passage d'un état initial à un état final par une succession, une multitude, d'états d'équilibre (avec l'extérieur et au sein du système) infiniment voisins. Cette situation est quasiment impossible à mettre en place dans la réalité, mais il arrive parfois que l'on considère une transformation comme réversible afin de simplifier les calculs d'un problème. En général, pour considérer une transformation comme réversible, il faut qu'elle soit très lente. C'est le concept de transformation quasi-statique.

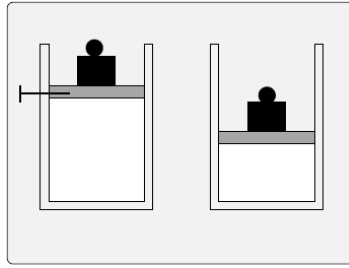
Elle vérifie donc 3 critères :

- ✓ Perturbations infinitésimales.
- ✓ On attend l'équilibre après chaque perturbation.
- ✓ On peut toujours retourner en arrière (réversibilité).
- ✓



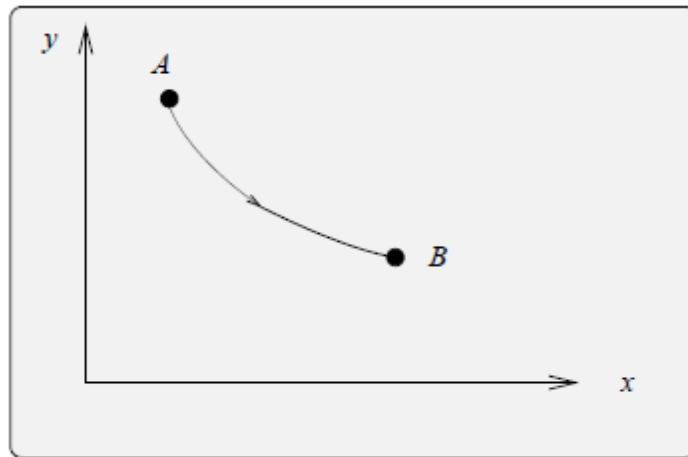
- Transformation irréversible : transformation qui ne passe pas par des états d'équilibre. Elle est par essence très rapide et brutale, notons qu'on ne pourra revenir à l'état initial que par injection d'énergie.

Exemple : on laisse tomber « brutalement » un piston, chargé d'une masse, sur un volume de gaz.

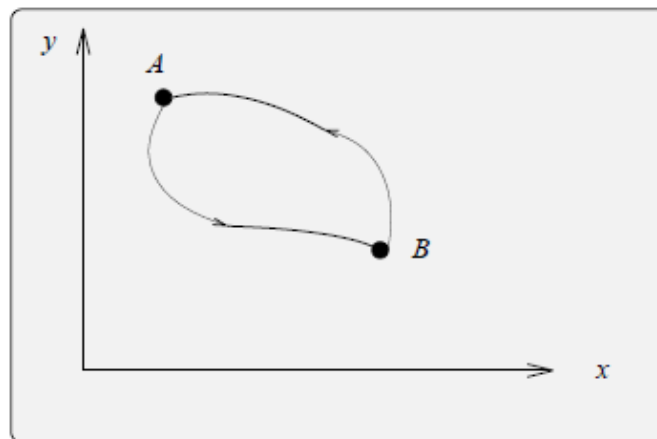


L'air sous le piston, va se comprimer et monter en température (loi des gaz parfaits). Si on enlève la masse, l'air va se détendre mais le piston ne remontera pas jusqu'à sa position d'origine, car il y a eu des pertes de chaleur (par les parois).

- Transformation ouverte : transformation pour laquelle l'état initial diffère de l'état final.

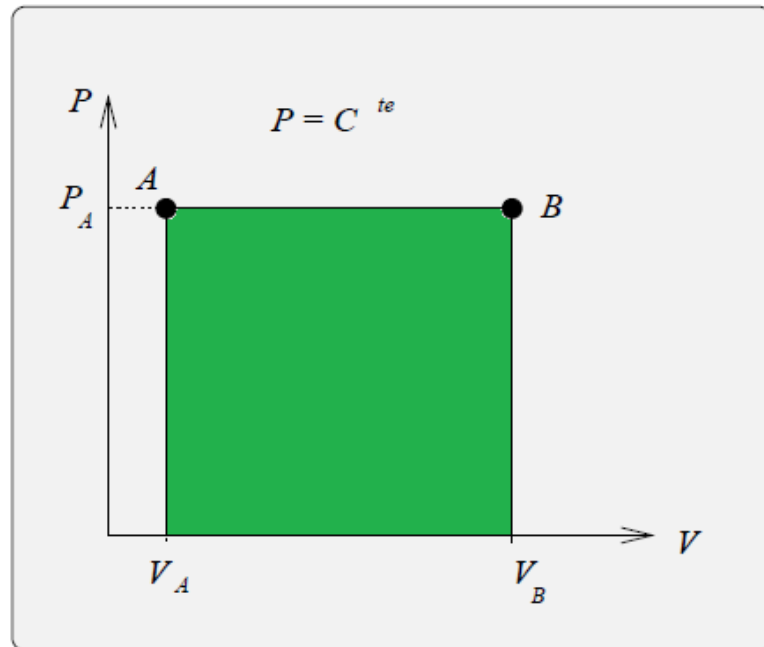


- Transformation fermée : Processus thermodynamique au cours duquel, l'état final est identique à l'état initial, le système a décrit un cycle de transformations. Notons que toute transformation cyclique peut être décomposée en la somme de deux transformations ouvertes.



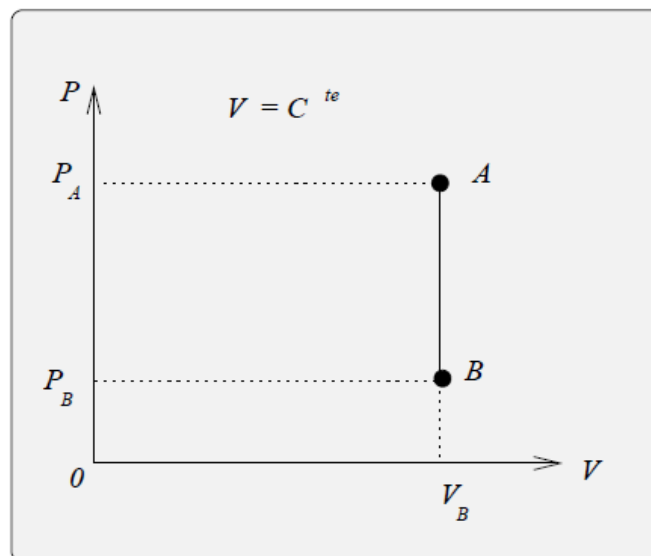
- Transformation cyclique : transformation pour laquelle l'état initial et l'état final sont confondus.
- Transformation isobare : transformation pour laquelle la pression du système est constante tout au long du chemin suivi.

Par exemple le diagramme de Clapeyron avec transformation isobare ci-dessous :



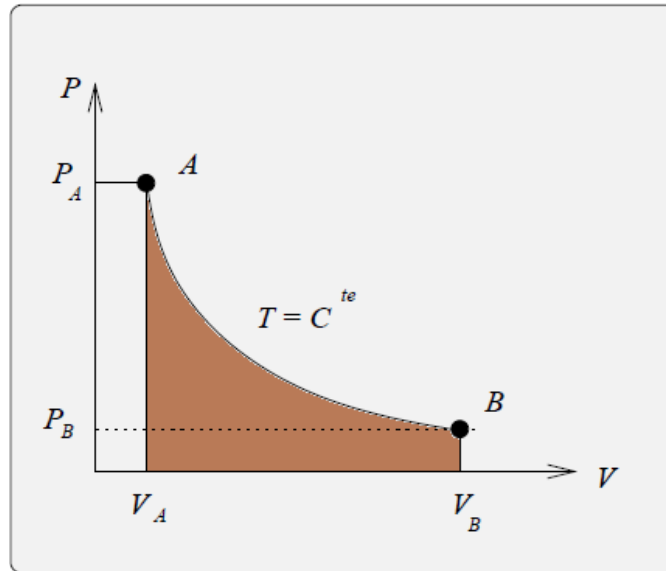
- Transformation monobare : les pressions des états, initial et final, sont égales (mais la pression peut varier au cours de la transformation).
- Transformation isochore : transformation à volume constant.

Par exemple le diagramme de Clapeyron avec transformation isochore ci-dessous :



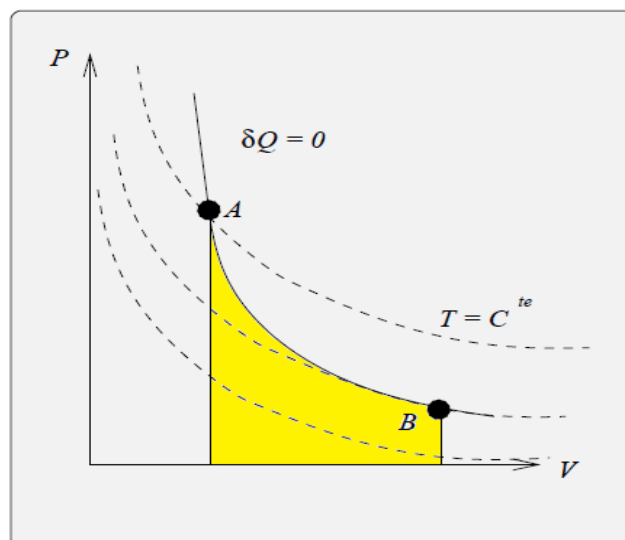
- Transformation isotherme : transformation au cours de laquelle la température reste constante. L'équilibre thermique étant le plus long à s'établir, une telle transformation est généralement réversible. A noter qu'une transformation isotherme n'est pas forcément adiabatique.

Par exemple le diagramme de Clapeyron avec transformation isotherme ci-dessous :



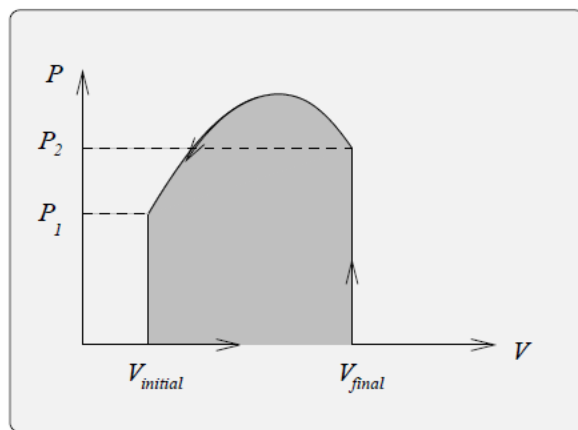
- Transformation monotherme : les températures des états initial et final sont égales mais la température peut varier au cours de la transformation (le plus souvent irréversible).
- Transformation adiabatique : transformation au cours de laquelle il n'y a aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur. Elle n'est pas nécessairement isotherme (ex : la température d'un gaz comprimé dans une enceinte adiabatique augmente).

Par exemple le diagramme de Clapeyron avec transformation adiabatique ci-dessous :



- Transformation isoénergétique : transformation au cours de laquelle l'énergie interne du système reste constante.
- Transformation isenthalpique : transformation au cours de laquelle l'enthalpie du système reste constante.

- Transformation isentropique : transformation au cours de laquelle l'entropie du système reste constante.
- Compression : transformation qui s'accompagne d'une diminution de volume. Elle peut être adiabatique, isotherme...
- Détente : transformation au cours de laquelle le volume de fluide augmente. Elle peut être isotherme, adiabatique, voire isobare...
- Diagramme thermodynamique : représentation graphique, de l'état thermodynamique d'un système, basée sur un mode de représentation graphique. Il permet de visualiser les évolutions du fluide et de mesurer directement certaines grandeurs.
- Diagramme de Clapeyron (dit aussi de Watt) : coordonnées (P, V) .



Ce diagramme représente l'évolution des transformations lorsque l'on porte la pression P en ordonnée et le volume V en abscisse.

Remarque : ici, $\Delta W = \int -PdV$ sera représenté par l'aire comprise entre la courbe $P = f(V)$, l'axe des volumes et les droites $V_{initial}$ et V_{final} .

- Diagramme entropique : coordonnées (T, S) .

2. ENERGIE, TRAVAIL MECANIQUE, CHALEUR LATENTE.

L'énergie existe sous différentes formes : cinétique, potentielle, thermique, chimique, électrique, magnétique, nucléaire... c'est un concept très difficile à définir.

On peut transformer une forme d'énergie en une autre :

- Une pile convertit l'énergie chimique en énergie électrique.
- Lors de la combustion, de l'énergie chimique est convertie en énergie thermique (exothermique).
- Un moteur convertit l'énergie électrique en énergie mécanique (le générateur effectue la transformation inverse).
- Un moteur thermique transforme l'énergie thermique en énergie mécanique (la pompe à chaleur fait le contraire).

Exemple de conservation d'énergie :

- ✓ Conservation de l'énergie mécanique :
- ✓ Conservation de l'énergie interne (premier principe) :

L'énergie d'un système est la somme de toutes les énergies emmagasinées par toutes les particules du système, elle comprend donc :

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

Le travail est un transfert d'énergie d'un système à un autre, qui se fait par un mouvement d'ensemble ordonné, provoqué par l'action de forces mécaniques, le plus souvent des forces de pression. Il est noté W et se mesure en Joule (comme une énergie).

W est positif lorsque le système reçoit du travail de l'extérieur et négatif quand il en produit.

Dans le cas d'une transformation quasi-statique d'un fluide, soumis à des forces de pression :

$$\delta W = -PdV$$

$$W = - \int_{\text{volume initial}}^{\text{volume final}} PdV$$

En chauffant un corps, sa température monte : on lui a communiqué « quelque chose » qui n'est pas matériel, c'est de la chaleur Q (de l'énergie).

Chaleur : En chauffant un corps, sa température monte : on lui a communiqué « quelque chose » qui n'est pas matériel, c'est de la chaleur Q (de l'énergie). C'est une notion entrée dans le langage courant mais cela est plus compliquée qu'il n'y paraît en thermodynamique.

Q mesure une quantité de « chose » transmise de la source chaude vers le corps froid (jamais l'inverse) de telle façon que sa température augmente généralement.

Q est donc une quantité d'énergie échangée : caractérise un transfert d'énergie d'un système à un autre.

De même que le travail, Q échangée au cours d'une transformation dépend du chemin suivi entre l'état initial et l'état final. $Q > 0$ si le corps reçoit de la chaleur.

Exemple : lors du chauffage d'un gaz dans un cylindre avec un piston, la chaleur Q et le travail W ont la même dimension : celle de l'énergie.

Expérimentalement, certains corps sont plus difficiles à chauffer que d'autres : tous n'ont pas la même capacité pour stocker l'énergie reçue sous forme de chaleur. L'augmentation de température de chaque corps est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue :

$$Q = mc\Delta T$$

Avec :

- m : masse du corps
- c : capacité thermique massique (chaleur spécifique) qui mesure la capacité du corps à stocker de la chaleur (élevée pour l'eau, faible pour les métaux).
- Q et ΔT : quantité de chaleur reçue et différence de température occasionnée par l'absorption de cette chaleur.

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

Remarque : fournir de la chaleur à un système ne signifie pas nécessairement augmentation de température.

Exemple : pour vaporiser un corps, il faut lui apporter de la chaleur alors que sa température reste constante. Jusqu'à 100°C, pour le passage de l'eau liquide à l'eau vapeur, l'apport de chaleur fait monter la température. A partir de 100°C, tout ajout de chaleur ne fait pas monter la température mais évapore une partie de l'eau. La température ne montera que si on continue à apporter de la chaleur une fois que toute l'eau a été transformée en vapeur.

Paroi diathermale : paroi parfaitement perméable à la chaleur (le contraire est adiabatique).

Thermostat : système de température constante ne pouvant échanger que de la chaleur avec l'extérieur (et non du travail ou de la masse).

Historiquement, la chaleur s'exprimait en calories : 1 calorie est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 gramme d'eau sous pression de 1 atmosphère pour augmenter sa température de 1 K.

$$1cal = 4,186 J$$

Chaleur latente : chaleur que doit perdre ou gagner le corps pour changer de phase et non pour augmenter sa température. Un changement de phase s'effectue donc toujours à température constante si la pression est constante.

Exemple : pour la glace, on définit la chaleur latente de fusion et on la note L_f dans l'expression :

$$Q_L = mL_f$$

Pour augmenter la température d'un volume d'eau qui au préalable est sous forme de glace, il faudra d'abord lui apporter la chaleur nécessaire pour faire fondre la glace (chaleur latente) puis seulement ensuite la chaleur apportée aura pour effet d'augmenter la température de l'eau :

$$\underbrace{Q_{totale}}_{\text{chaleur totale apportée au bain}} = \underbrace{mc\Delta T}_{\text{chaleur nécessaire pour élever la température du bain de } \Delta T} + \underbrace{Q_L}_{\text{chaleur nécessaire pour faire fondre la glace}}$$

La chaleur latente traduit l'inertie (la « récalcitrance ») du corps à modifier son état de phase (son état physique). La chaleur que nécessite un changement de phase est très élevée par rapport aux chaleurs nécessaires pour élever les températures.

Exemple : chaleur latente de vaporisation de l'eau (pour 1 kg) : 2256 kJ
chaleur nécessaire pour élever sa température de 100°C : 418 kJ

CHAPITRE 3 : Premier principe de la thermodynamique.

1. ENONCE DU PREMIER PRINCIPE, ENTHALPIE.

A tout système, on associe une fonction d'état, notée U , représentant son énergie interne (fonction extensive). Au cours d'une transformation du système, la variation de l'énergie interne du système est égale à l'énergie reçue algébriquement par le système. L'énergie interne U représente la somme

des énergies (cinétique et potentielle) de toutes les particules du système à l'échelle microscopique : c'est l'énergie totale microscopique du système.

Pour un système fermé, donc pas d'échange de masse avec l'extérieur, mais échange de *travail* et de *chaleur*, on peut écrire :

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

Où :

- i et f désignent respectivement l'état initial et l'état final.
- $W_{i \rightarrow f}$ et $Q_{i \rightarrow f}$ désignent respectivement les travaux et quantités de chaleur échangés avec l'extérieur au cours de la transformation.

Le premier principe est dit :

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

L'expression « différentielle » du premier principe pour une transformation infinitésimale est :

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

Le « d » indique une fonction différentiable, alors que le « δ » indique que W et Q dépendent du chemin suivi et ne sont donc pas des différentielles totales exactes.

U est une fonction d'état donc dU une différentielle totale.

Remarques :

- ✓ Pour une transformation cyclique on a $dU = 0$.

✓ L'expression « totale » (très utile) du premier principe est : $U_2 - U_1 = W + Q$.

Pour continuer le développement de l'étude théorique, on introduit une nouvelle 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 dite isenthalpique : $\Delta H = 0$.

Remarque importante : dans une transformation à pression extérieure constante, la variation d'enthalpie d'un système est égale à la chaleur échangée.

2. CAPACITES CALORIFIQUES.

Il faut maintenant lier le flux de chaleur à la variation de température. Considérons un système monophasé de masse m comportant n moles dont les variables d'état sont P, V, T .

Transformation ISOCHORE :

Envisageons tout d'abord une transformation élémentaire isochore et choisissons les variables indépendantes V et T , la température passe de T à $T + dT$.

- On appelle *capacité calorifique massique à volume constant* ou *chaleur massique à volume constant* la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 kg de ce système pour augmenter sa température de 1 K, son volume restant constant.

$$\delta Q = mC_{V (massique)} dT$$

- On appelle *capacité calorifique molaire à volume constant* ou *chaleur molaire à volume constant* la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 mole de ce système pour augmenter sa température de 1 K, son volume restant constant.

$$\delta Q = nC_{V (molaire)} dT$$

Transformation ISOBARE :

Envisageons ensuite une transformation élémentaire isobare et choisissons les variables indépendantes P et T , la température passe de T à $T + dT$.

- On appelle *capacité calorifique massique à pression constante* ou *chaleur massique à pression constante* la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 kg de ce système pour augmenter sa température de 1 K, sa pression restant constante.

$$\delta Q = mC_{P (massique)} dT$$

- On appelle *capacité calorifique molaire à pression constante* ou *chaleur molaire à pression constante* la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 mole de ce système pour augmenter sa température de 1 K, sa pression restant constante.

$$\delta Q = nC_{P (molaire)} dT$$

3. EXPRESSIONS DES CAPACITES CALORIFIQUES.

- 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 : $C_P (\text{molaire}) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

4. COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES.

Reprenons le système précédent et, au lieu de considérer des transformations particulières à volume constant ou à pression constante, envisageons maintenant une transformation quelconque faisant passer le système de l'état (P, V, T) à l'état $(P + dP, V + dV, T + dT)$ mais en choisissant toujours, uniquement deux variables indépendantes :

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

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

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

Les coefficients $C_V, l, C_P, h, \lambda, \mu$ s'appellent les coefficients calorimétriques du système considéré. On peut les rapporter à l'unité de masse ou à la mole, ils caractérisent alors le corps constituant le système.

5. COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES DU GP, EQUATION DE LAPLACE.

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

Deuxième loi de Joule : L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Par commodité, on préfère calculer les coefficients calorimétriques d'un système constitué d'une seule mole, on prendra donc $n = 1$.

On a donc :

- $C_V (\text{molaire}) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$

- $C_P (\text{molaire}) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} R$

- On obtient la relation de Mayer : $C_P (\text{molaire}) - C_V (\text{molaire}) = R$

- Expression du coefficient adiabatique γ : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$
 - Equation de Laplace : $PV^\gamma = cste$ Remarque : les autres équations de Laplace seront démontrées en TD.
-