

# Introduction à la thermodynamique

Harold Erbin

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Avant-propos</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Variables d'état</b>	<b>2</b>
<b>4</b>	<b>Définitions et notations</b>	<b>3</b>
<b>5</b>	<b>Premier principe</b>	<b>4</b>
<b>6</b>	<b>Travail, capacité thermique et enthalpie</b>	<b>5</b>
<b>7</b>	<b>Entropie et deuxième principe</b>	<b>6</b>

Ce texte est publié sous la licence libre

**Licence Art Libre :**

<http://artlibre.org/licence/lal/>

Version : 14 janvier 2010

# 1 Avant-propos

Voici une brève introduction à thermodynamique. Quelques approximations et erreurs pourront s'être glissées dans ce texte, mais les premières me permettront de simplifier la théorie (assez compliquée lorsque l'on rentre dans le vif du sujet) et parce que je souhaite utiliser au minimum le formalisme mathématique. De même, il conviendra de faire très attention aux notations : je préciserai entre parenthèses les notations associées à chaque notion/variable/etc ainsi que leur éventuelle unité.

## 2 Introduction

Commençons par le début, c'est à dire la définition :

« On peut définir la thermodynamique de deux façons simples : la science de la chaleur et des machines thermiques ou la science des grands systèmes en équilibre. »

— Wikipédia

La thermodynamique a été inventée dans le but de décrire des systèmes contenant un grand nombre de particules : il est totalement impensable de vouloir décrire un système via les paramètres de chacune des particules le constituant (dans le piston d'un moteur, il y a environ  $10^{23}$  molécules, chacune étant décrite par six paramètres). Ainsi, la thermo est une théorie intervenant essentiellement à l'échelle mésoscopique<sup>1</sup>.

## 3 Variables d'état

Un système thermodynamique est caractérisé par des variables d'état : leur connaissance permet de définir entièrement le système. Pour un système thermoélastique, elles sont au nombre de quatre :

- La quantité de matière<sup>2</sup> ( $n$ , en mol) : elle peut être remplacée par la masse ( $m$ ), via la relation  $n = m/M$  (où  $M$  est la masse molaire<sup>3</sup> de la particule).
- La température<sup>4</sup> ( $T$ , en K) : il s'agit d'une représentation mésoscopique de la moyenne de l'énergie cinétique<sup>5</sup> (énergie portée par un corps du fait de son mouvement) portée par les particules.

Il est important de noter que l'on utilise la température absolue, c'est à dire l'échelle kelvin<sup>6</sup>. On a  $0\text{K} = -273,15^\circ\text{C}$ , il s'agit du zéro absolu.

- La pression<sup>7</sup> ( $p$ , en Pa ou bar) : il s'agit d'une force (exercée par un gaz, un liquide...) divisée par une surface (cela se traduit par l'équation  $p = F/S$ ).
- Le volume<sup>8</sup> ( $V$ , en L ou  $\text{m}^3$ )

---

1. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Mésoscopique>  
2. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Quantité\\_de\\_matière](http://fr.wikipedia.org/wiki/Quantité_de_matière)  
3. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Masse\\_molaire](http://fr.wikipedia.org/wiki/Masse_molaire)  
4. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Température>  
5. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Énergie\\_cinétique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Énergie_cinétique)  
6. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Kelvin>  
7. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Pression>  
8. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Volume>

Rappels :

- Une force est mesurée en newtons N ( $\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$ ).
- Les énergies sont mesurées en joules J ( $\text{N} \cdot \text{m}$ ).
- On a  $1000\text{L} = 1\text{m}^3$ .
- Il est très important de convertir toutes les données dans l'unité standard associée à leur type (définie par le système international<sup>9</sup>), afin que les données soient cohérentes entre elles : il est logique qu'une distance parcourue en 10 sec à une vitesse de 10 m/h n'est pas la même que celle parcourue en 10 m/s , il faut donc convertir pour que toutes les unités correspondent.

Les variables d'état sont reliées entre elles par une équation d'état<sup>10</sup>. Il s'agit d'une équation mathématique qui permet de rendre compte du fait que les différents paramètres d'un système ne sont pas indépendants : ainsi, si l'on augmente la température, alors il se passera quelque chose pour le volume ou la pression, ou les deux (augmentation et/ou diminution).

La plus simple et la plus connue est l'équation des gaz parfaits<sup>11</sup> :

$$pV = nRT$$

où  $R$  est la constante des gaz parfait (elle vaut  $R = \mathcal{N}_a k_b = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , où  $\mathcal{N}_a$  est la constante d'Avogadro et  $k_b$  la constante de Boltzmann). Elle est valable essentiellement à basse pression sur une large plage de températures.

L'on peut aussi citer la loi de Van der Waals<sup>12</sup>.

## 4 Définitions et notations

Maintenant, quelques définitions absolument nécessaires :

- variable intensive : toute variable est dite intensive si elle garde la même valeur pour tout sous-système du système étudié. Exemple : la température.
- variable extensive : toute variable est dite extensive si pour tout sous-système du système étudié sa valeur est proportionnelle à la taille du sous-système par rapport au système d'origine. Exemple : la quantité de matière.

Explications<sup>13</sup> : si l'on prend un système à la température  $T$  contenant  $x$  mol de matière. Alors si l'on divise ce système en deux parties égales, il fera toujours  $T$  dans les deux parties, mais chacune contiendra  $x/2$  mol de matière.

Notations (soit  $x$  une variable quelconque) — interlude mathématique :

- $\Delta x$  : différence de  $x$ .
- $\delta x$  : quantité infinitésimale<sup>14</sup> de  $x$  (c'est à dire très proche de 0).

---

9. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Système\\_international](http://fr.wikipedia.org/wiki/Système_international)

10. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Équation\\_d'état#.C3.89quation\\_d.27.C3.A9tat:\\_la\\_loi\\_des\\_gaz\\_parfaits](http://fr.wikipedia.org/wiki/Équation_d'état#.C3.89quation_d.27.C3.A9tat:_la_loi_des_gaz_parfaits)

11. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz\\_parfait](http://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz_parfait)

12. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Équation\\_d'état\\_de\\_van\\_der\\_Waals](http://fr.wikipedia.org/wiki/Équation_d'état_de_van_der_Waals)

13. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Extensivité\\_-\\_intensivité](http://fr.wikipedia.org/wiki/Extensivité_-_intensivité)

14. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Infinitésimal>

- $dx$  : variation (ou différence) infinitésimale de  $x$ . (différentielle<sup>15</sup> exacte).  
Si  $x = \text{constante}$ , alors on a  $dx = 0$ .

Notons 1 et 2, deux états du systèmes. Alors on a

$$\int_1^2 dx = \Delta x = x_2 - x_1$$

On dit que  $x$  est l'intégrale<sup>16</sup> de  $dx$  entre 1 et 2. On a aussi

$$\int_{1 \rightarrow 2} \delta x = x$$

où  $1 \rightarrow 2$  désigne le chemin pour aller de 1 à 2.

Il n'est pas nécessaire de s'encombrer l'esprit avec ces notions si elles ne semblent pas immédiates à comprendre.

## 5 Premier principe

Il existe trois principes en thermodynamique (nous ne verrons que les deux premiers).

Le premier principe de la thermodynamique<sup>17</sup> affirme qu'il y a conservation de l'énergie<sup>18</sup> ( $E$ ) d'un système isolé. C'est à dire que quoi qu'il se passe (si l'on compte ce qui se transforme, ce que l'on retire, ou ce que l'on ajoute), nous trouverons **toujours** la même quantité d'énergie (il s'agit là d'un des principes physiques les plus importants), notée  $U$  ou  $E$  (selon l'énergie dont on parle).

Par exemple, si nous prenons un pendule. Nous le soulevons sur le côté. Il possède alors une certaine énergie (appelée énergie potentielle<sup>19</sup>, qui dépend de sa position par rapport à sa position d'équilibre — ici la position d'équilibre correspond à la position qu'il adopte si on ne le tire ou pousse pas). Ensuite, on lâche le pendule. Fatalement, il finira par arriver au niveau de sa position d'équilibre ; mais comme vous le savez, il ne s'y arrêtera pas ! Pourquoi ? Car pourtant, il ne possède plus d'énergie potentielle, par rapport à ce que l'on a dit juste avant. Et bien l'énergie potentielle s'est transformée en une autre énergie : l'énergie cinétique (dont l'on a déjà parlé, et qui est obtenue par tout corps en mouvement). C'est cette énergie qui explique pourquoi le pendule ne s'arrêtera pas et continuera d'osciller. Mais encore une fois, l'on pourrait se demander ce qui pousse le pendule à s'arrêter au bout d'un certain temps : il s'agit des frottements avec l'air, qui font perdre de l'énergie au système. Ainsi, après nombre de frottements, il ne restera plus d'énergie dans le système, et le pendule s'arrêtera. Toutefois, l'énergie "perdue" par le système est retrouvée ailleurs (en partie sous forme de variation de l'énergie interne de la bille — ce qui se traduit par une augmentation de sa température — et en partie "gagnée" par les molécules d'air). Et ainsi de suite.

Maintenant, revenons au premier principe en observant certaines de ses expressions :

---

15. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Différentielle>

16. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Intégrale\\_\(mathématiques\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Intégrale_(mathématiques))

17. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Premier\\_principe\\_de\\_la\\_thermodynamique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Premier_principe_de_la_thermodynamique)

18. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Énergie>

19. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Position\\_d'équilibre](http://fr.wikipedia.org/wiki/Position_d'équilibre)

- Cas d'un système qui n'est pas au repos :

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$$

- Cas d'un système au repos à l'échelle macroscopique (c'est à dire immobile à l'échelle macroscopique)

$$\Delta U = W + Q$$

Car  $\Delta E_c = \Delta E_p = 0$

Cette équation se réécrit sous forme de différentielle :

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

avec

- $E$  l'énergie du système.
- $U$  l'énergie interne<sup>20</sup> du système.
- $E_c$  l'énergie cinétique macroscopique du système.
- $E_p$  l'énergie potentielle macroscopique du système.
- $W$  le travail (mécanique, électrique...).
- $Q$  la chaleur (transfert thermique<sup>21</sup>) : il est réalisé par conduction, convection ou par rayonnement.

Remarque : on a

$$E_m = E_c + E_p$$

où  $E_m$  est l'énergie mécanique du système.

Attention : les notations  $\Delta Q, dQ$  n'ont aucun sens [1, p. 13] (ce livre utilise la notation  $\Delta Q$ , j'imagine que c'est une notation qui peut varier selon les pays).

## 6 Travail, capacité thermique et enthalpie

Le travail<sup>22</sup>  $W$  est généralement celui de la force de pression extérieure (si celle-ci est uniforme — c'est à dire que la transformation est monobare) et vaut alors

$$W = -p\Delta V$$

où  $p$  correspond ou à la pression du système pour une transformation quasi-statique, ou bien à la pression extérieure dans le cas d'une transformation brutale.

D'un point de vue d'analyse vectorielle<sup>23</sup>, le travail correspond à la circulation<sup>24</sup> de la force sur le chemin emprunté pour passer de l'état 1 à l'état 2 (encore une fois, cette définition complémentaire n'est utile que pour ceux qui veulent en savoir plus).

Chaque corps est caractérisé par sa capacité thermique ( $C$ ). Elle dépend des variables d'état. Il existe en réalité deux capacités thermiques : une mesurée à

20. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Énergie\\_interne](http://fr.wikipedia.org/wiki/Énergie_interne)

21. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Transfert\\_thermique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Transfert_thermique)

22. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Travail\\_d'une\\_force](http://fr.wikipedia.org/wiki/Travail_d'une_force)

23. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse\\_vectorielle](http://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_vectorielle)

24. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Forme\\_différentielle\\_de\\_degré\\_un#Int.C3.A9grale\\_curviligne](http://fr.wikipedia.org/wiki/Forme_différentielle_de_degré_un#Int.C3.A9grale_curviligne)

pression constante  $C_p$ , et l'autre à volume constant  $C_v$ , reliées par la relation de Mayer<sup>25</sup> (pour les gaz parfaits uniquement) :

$$C_v = C_p - nR$$

Pour une phase condensée (c'est à dire liquide ou solide), les deux capacités sont presque égales.

Reprenons un peu de vocabulaire : une transformation est

- isochore si  $V = \text{constante}$ . On a alors généralement  $W = 0$ .
- isobare si  $p = \text{constante}$ .
- isotherme si  $T = \text{constante}$ .
- monobare si  $p_{ext} = \text{constante}$ .
- cyclique si le système revient à son état d'origine. On a alors  $\Delta U = 0$  (mais  $U \neq 0$ ).
- adiabatique s'il n'y a pas d'échanges thermiques ( $Q = 0$ ).
- quasi-statique si son évolution peut être assimilée à une suite d'équilibre.

Enfin, l'enthalpie<sup>26</sup> est une autre fonction d'état, au même titre que l'énergie interne, définie par

$$H = U + pV$$

Elle est préférée à l'énergie interne pour étudier les systèmes monobares, car dans ce cas on a  $\Delta H = Q$ . Elle est de fait très appréciée en chimie (puisque souvent les réactions se font à l'air libre, donc à pression constante).

## 7 Entropie et deuxième principe

Le deuxième principe de la thermodynamique donne une condition concernant la réversibilité des transformations. Ainsi, il est possible de déterminer si, après avoir effectué une transformation, il est possible de retourner à l'état initial en empruntant exactement le chemin emprunté pour arriver à l'état final. Pour mieux saisir la chose, prenons un exemple : si je pars de ma maison pour aller à la boulangerie, et que je peux revenir chez moi en empruntant le même chemin qu'à aller, alors on peut dire que la transformation est réversible. Au contraire, si je fais tomber une goutte de grenadine dans un verre d'eau, alors la transformation qui conduit à la diffusion de la goutte dans tout le liquide est irréversible : il est logique de penser qu'il est impossible à la goutte de se reformer spontanément. Il s'agit d'une notion primordiale en thermodynamique.

Ce principe postule l'existence d'une fonction d'état, appelée entropie<sup>27</sup>, notée  $S$ . Je prendrai le cas d'un système calorifugé (c'est à dire fermé et n'échangeant pas de chaleur avec l'extérieur).

Quelques propriétés intéressantes :

- l'entropie ne peut que rester constante ou augmenter, ceci se note

$$\Delta S \geq 0$$

- l'entropie est maximale lorsqu'un système a atteint l'équilibre ;
- c'est une fonction extensive.

25. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Relation\\_de\\_Mayer](http://fr.wikipedia.org/wiki/Relation_de_Mayer)

26. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Enthalpie>

27. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Entropie>

Une transformation est réversible si et seulement si l'entropie reste constante (on parle d'évolution isentropique).

Il s'agit, en quelque sorte, d'une mesure du désordre microscopique d'un système. Ainsi, un gaz aura une entropie plus élevée qu'un liquide, qui en aura une plus élevée qu'un solide, puisque les atomes sont à chaque fois plus désordonnés.

De même, pour en revenir à la goutte de grenadine : on voit clairement que l'entropie a augmenté (les molécules de grenadine se trouvent un peu n'importe où), et l'on déduit donc que la transformation est irréversible.

Des relations lient l'entropie avec les autres fonctions et variables d'états. On peut en déduire la relation

$$dU = TdS - pV$$

qui est appelée identité thermodynamique.

D'une manière plus réaliste, pour les systèmes non calorifugés, l'entropie se divise en deux parts : l'entropie d'échange (échangée entre le système et le reste) et l'entropie créée. Seule l'entropie créée reste constante ou augmente, et l'on ne peut rien déduire de l'évolution du reste. De plus, on a la relation suivante, appelée inégalité de Clausius<sup>28</sup> :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{ext}} = S_{ech}$$

A l'aide des deux premiers principes, l'on peut créer des machines thermiques<sup>29</sup>, à savoir des moteurs ou des réfrigérateurs. J'aurais pu traiter un exemple ici, mais je ne pense pas que ce soit utile.

## Références

- [1] P. Amiot. *Thermodynamique*. Université Laval, Québec, Canada, 2006.  
<http://feynman.phy.ulaval.ca/marleau/notesdecours.htm>.

---

28. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Machine\\_thermique#In.C3.A9galit.C3.A9\\_de\\_Clausius](http://fr.wikipedia.org/wiki/Machine_thermique#In.C3.A9galit.C3.A9_de_Clausius)

29. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Machine\\_thermique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Machine_thermique)