

# R2-05 – Thermodynamique

---

Vincent Le Chenadec

2020 – 2021 (BUT 2)

1. Notions fondamentales

2. Travail et chaleur

3. Le premier principe

4. La fonction enthalpie

## Organisation

- Cours (8H réparties sur 4 séances)
  1. 25.01
  2. 15.02
  3. 10.03 (**partiel**)
  4. 28.03
- TD (28H réparties sur 14 séances)
  - **Contrôle final** le 14.04

## **Notions fondamentales**

---

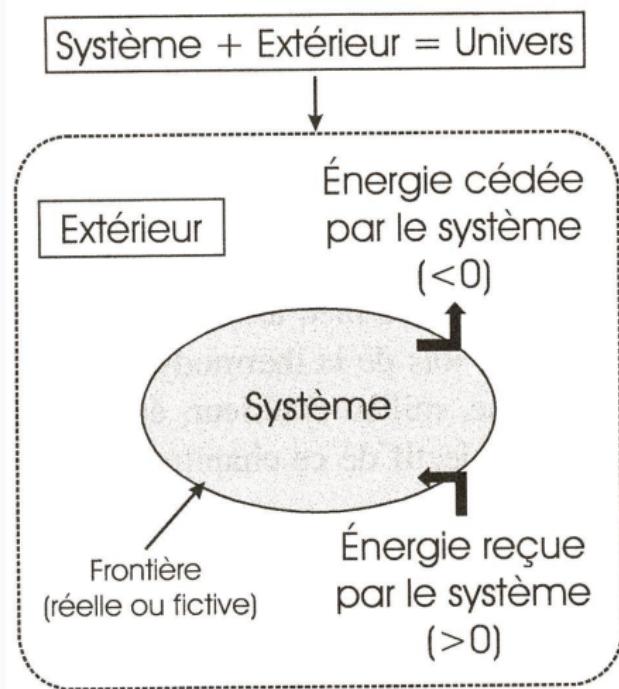
# La notion de système

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

## Définition

*Un système macroscopique est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules).*

L'ensemble “*système plus extérieur*” constitue l'univers.



**Figure 1:** La notion de système

## Différents types de systèmes

**Table 1:** Différents types de systèmes thermodynamiques.

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

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

Une des nouveautés ce semestre sera l'étude des systèmes ouverts dans le cas particulier des écoulements stationnaires.

## Description de l'état d'un système

Décrire l'état d'un système, c'est préciser la valeur d'un nombre minimum de grandeurs physiques aisément mesurables, les *variables d'état indépendantes*.

Les variables les plus utilisées sont celles de Gibbs, à savoir :

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

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

## **Caractère intensif ou extensif d'une variable**

La thermodynamique distingue deux types de variables, les variables *intensives* et les variables *extensives*.

- Les variables intensives, la pression  $P$  ou la température  $T$  par exemple, prennent des valeurs qui ne dépendent pas de la quantité de matière formant le système. Elles expriment une propriété locale de ce dernier.
- Les variables extensives prennent des valeurs proportionnelles à la quantité de matière contenue dans le système. Le volume  $V$ , la masse  $m$ , l'énergie cinétique ou la quantité de matière d'un système sont des variables extensives.

## **Homogénéité et hétérogénéité d'un système**

Les systèmes thermodynamiques se divisent tous en deux groupes : les systèmes *homogènes* et les systèmes *hétérogènes*. Cette classification s'appuie sur la notion de *phase*.

### Définition

*Une phase est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.*

- Un système est dit *homogène* quand la matière dont il est constitué se présente sous la forme d'une *phase* unique. Si la phase en question est physiquement uniforme on parle de *système physiquement homogène*. Un tel système peut être formé d'un seul constituant (corps pur dans un état donné) ou de plusieurs constituants (mélange de gaz, etc.).
- Un système *hétérogène* est un système constitué de plusieurs phases. Une phase d'un système hétérogène peut très bien se présenter sous forme dispersée.

# Évolution d'un système

La thermodynamique macroscopique s'intéresse aux échanges d'énergie entre un système et l'extérieur lors de son évolution entre différents états d'équilibre.

## État d'équilibre d'un système

Pour que l'état d'un système soit qualifié d'équilibre, il faut que les deux conditions suivantes soient satisfaites :

1. il n'y a aucun échange d'énergie entre le système et l'extérieur ni entre les différentes parties du système ;
2. le système est stable vis-à-vis des perturbations extérieures.

C'est-à-dire que si le système évolue de l'état 1 vers l'état 2 sous l'influence d'une perturbation extérieure, il doit revenir dans l'état 1 dès que cette perturbation cesse.

Pour un système thermoélastique, cas particulier très courant, et dans la mesure où l'on peut négliger l'influence d'un champ extérieur comme le champ de pesanteur, l'état d'équilibre thermodynamique implique que les trois conditions suivantes soient satisfaites simultanément :

- l'équilibre thermique pour lequel la température  $T$  est la même en tout point du système ;
- l'équilibre mécanique pour lequel la pression  $P$  du système ne varie pas dans le temps ;
- l'équilibre chimique qui implique qu'il n'y ait pas de variation de composition du système dans le temps.

## **La notion de transformation**

### Définition

*On appelle transformation toute évolution du système d'un état initial vers un état final et ce sous l'influence d'une perturbation, c'est-à-dire une modification du milieu extérieur.*

Lors d'une transformation, le système passe par un nombre plus ou moins important d'états intermédiaires.

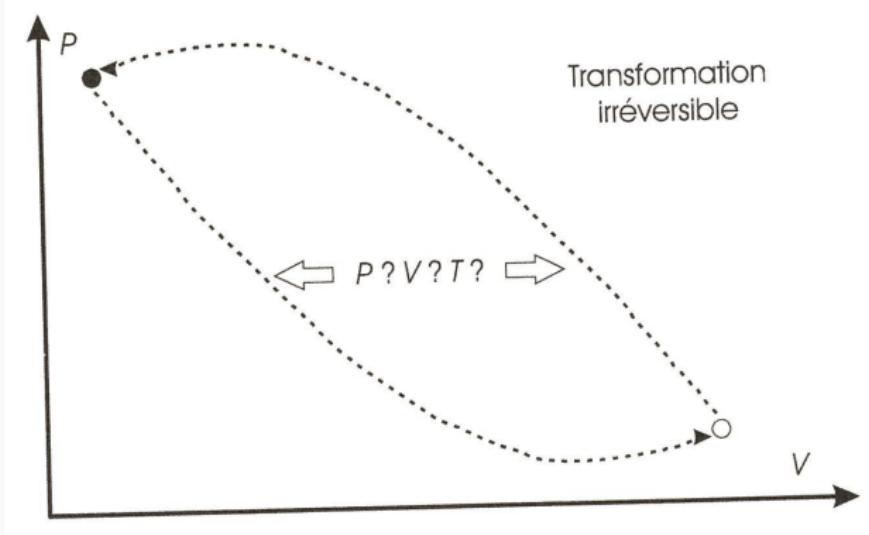
Si l'état final est identique à l'état initial, on parle de transformation cyclique.

### a. La transformation irréversible

Elle est induite par une modification brusque du milieu extérieur. Le système évolue alors plus ou moins rapidement vers l'état final en passant par des états intermédiaires mal définis pour lesquels il est difficile de préciser les valeurs des variables qui caractérisent le système.

Seul l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre bien définis et représentables sur un diagramme.

Si, une fois l'état d'équilibre final atteint, l'extérieur est ramené à son état antérieur, le système revient à son état initial sans passer toutefois par les mêmes états intermédiaires qu'à l'aller.



**Figure 2:** Transformation irréversible

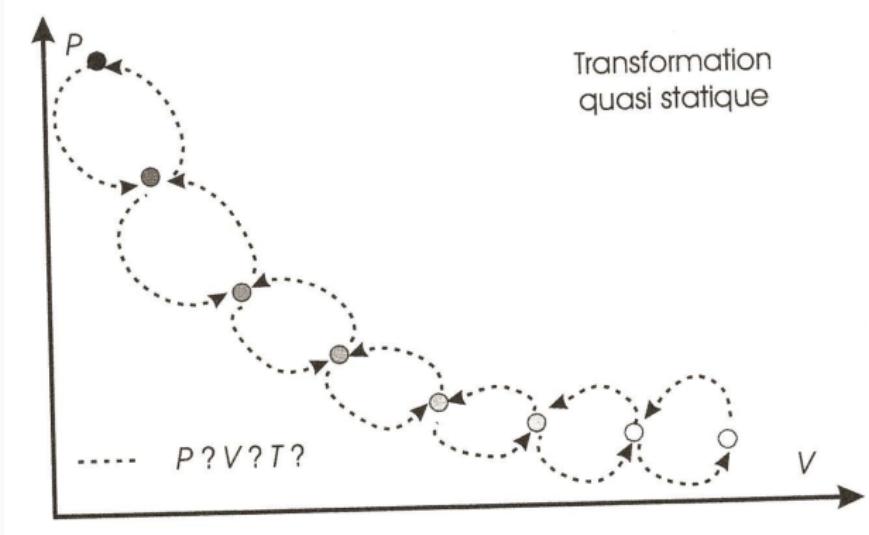
## b. La transformation quasi statique

Elle correspond à une modification progressive du milieu extérieur en laissant au système le temps de se mettre en équilibre à chaque étape.

Le système passe donc par des états d'équilibre intermédiaires d'autant plus nombreux que ces étapes sont elles-mêmes nombreuses.

Lors du retour, on repasse par ces mêmes états d'équilibre intermédiaires mais en sens inverse, à condition bien sûr de modifier le milieu extérieur en conséquence.

Par contre, il est difficile de bien définir l'état du système entre chaque étape.



**Figure 3:** Transformation quasi statique

### c. La transformation réversible

Elle est constituée par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins. C'est le cas limite de la transformation quasi statique, ce qui implique :

- que la transformation soit extrêmement progressive ;
- que l'on connaisse à chaque instant les valeurs des paramètres du système ;
- qu'il soit possible de revenir en arrière à tout instant.

En conséquence, dans une transformation réversible, le trajet “aller” et le trajet “retour” coïncident, c'est-à-dire que l'on repasse au retour par les mêmes états d'équilibre qu'à l'aller mais dans l'ordre inverse.

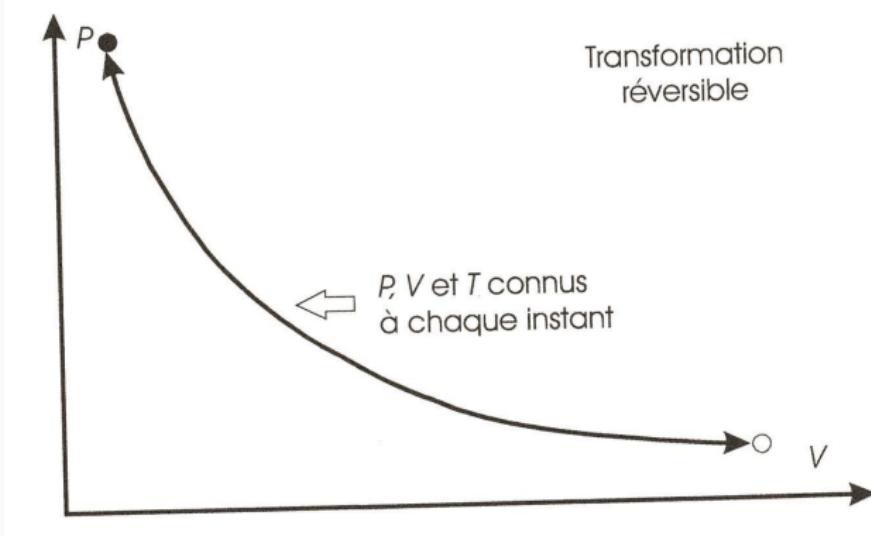
### c. La transformation réversible (suite)

À la différence des deux cas précédents où seule la représentation des états d'équilibre était possible sur un diagramme, c'est le chemin dans sa totalité qui peut être tracé sur le diagramme dans le cas d'une transformation réversible.

Toute transformation réversible est infiniment lente.

Même si la transformation quasi statique comportant un très grand nombre d'états d'équilibre intermédiaires en est une approche physique, la transformation réversible n'existe pas dans la réalité. Il s'agit d'un modèle thermodynamique très utile car il permet de définir les fonctions thermodynamiques au moyen des seuls paramètres du système.

Elle constitue, en outre, un critère de comparaison pour les transformations réelles qui sont toutes irréversibles.



**Figure 4:** Transformation réversible

**Table 2:** Les transformations classiques.

Type	Caractéristiques
Isotherme	La température du système est constante et égale à la température de l'extérieur.
Isotempérature (ou monotherme)	Au cours de la transformation, la température du système peut évoluer mais sa valeur est égale à la température constante de l'extérieur, uniquement à l'état initial et à l'état final.
Isobare	La pression du système est constante et égale à la pression extérieure.
Isopression (ou monobare)	Au cours de la transformation, la pression du système peut évoluer mais sa valeur est égale à la pression constante de l'extérieur, uniquement à l'état initial et à l'état final.

**Table 3:** Les transformations classiques (suite).

Type	Caractéristiques
Isochore	Le volume du système reste constant tout le long de la transformation.
Isovolumique	Au cours de la transformation, le volume du système peut varier mais sa valeur est la même à l'état initial et à l'état final.
Adiabatique	Il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et l'extérieur.

Les causes d'irréversibilité observées dans les transformations réelles ont deux origines possibles :

- les *processus dissipatifs* dus aux frottements mécaniques, à la viscosité des fluides, etc. ;
- le déséquilibre entre le système et l'extérieur, de pression, de température, de concentration, etc.

## Les systèmes thermoélastiques physiques

Un liquide pur, un gaz pur, un mélange liquide ou gazeux de constituants non susceptibles de réagir entre eux sont des exemples de systèmes thermoélastiques physiques fréquemment rencontrés en thermodynamique.

Il s'agit de systèmes homogènes dont la composition et la masse totale restent constantes. Leur particularité réside dans le fait que les travaux éventuels échangés avec l'extérieur au cours d'une transformation sont uniquement des travaux de type mécanique.

# Le modèle du gaz parfait

L'état gazeux est l'état le plus simple de la matière. Son étude a conduit à la définition du *gaz parfait*, modèle très fréquemment utilisé en thermodynamique.

## Approche expérimentale du gaz parfait

La première loi expérimentale sur le comportement des gaz a été établie de façon indépendante par deux physiciens, en 1662 par Robert Boyle et en 1676 par Edme Mariotte.

### Loi de Boyle et Mariotte

*À température constante, la pression  $P$  d'une masse donnée  $m$  de gaz est inversement proportionnelle à celle de son volume  $V$ .*

Cette loi signifie que pour une température  $T$  donnée, le produit  $PV$  est constant.

## Définition du gaz parfait

Les premières études expérimentales, réalisées sur des gaz pris sous une faible pression, avaient également permis de dégager deux autres lois.

La première, énoncée en 1800, est due à Louis Joseph Gay-Lussac.

### Loi de Gay-Lussac

*À pression constante  $P$ , le volume  $V$  occupé par une masse donnée  $m$  de gaz est proportionnel à sa température  $T$ .*

La seconde loi a d'abord été proposée comme hypothèse en 1911 par Amedeo Avogadro. C'est André-Marie Ampère, l'un des premiers à distinguer les atomes des molécules, qui a, indépendamment d'Amedeo Avogadro, formulé en 1814 cette loi dite loi d'Avogadro et Ampère.

### Loi d'Avogadro et d'Ampère

*Des volumes égaux de gaz de nature différente, pris dans les mêmes conditions de température  $T$  et de pression  $P$ , renferment la même quantité de matière.*

L'ensemble de ces trois lois expérimentales relatives au comportement des gaz sous très faible pression a conduit à la définition du gaz parfait.

### Définition

*En thermodynamique, on appelle gaz parfait un gaz qui suit rigoureusement les lois de Boyle et Mariotte, de Gay-Lussac et d'Avogadro et Ampère.*

Le gaz parfait n'existe pas dans la réalité. Il s'agit d'un modèle thermodynamique qui permet de décrire simplement, mais correctement, le comportement des gaz réels dès lors que l'on se situe à faible pression.

Du point de vue microscopique, le gaz parfait satisfait aux deux conditions suivantes :

- les molécules de gaz ont des dimensions très petites devant les distances qui les séparent et elles sont de ce fait assimilables à des points matériels ;
- les forces d'interaction à distance entre les molécules de gaz sont nulles, ce qui signifie que ces molécules se comportent indépendamment les unes des autres.

L'intégration des lois précédemment citées conduit à l'équation caractéristique du gaz parfait :

$$PV = nRT.$$

Dans cette équation d'état du gaz parfait,  $P$  désigne la pression du système en Pa,  $V$  le volume du système en  $\text{m}^3$ ,  $n$  la quantité de matière du système en mol,  $T$  la température du système en K et  $R$  la constante universelle des gaz parfaits dont la valeur est égale à  $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

## Mélange de gaz parfaits

On a vu que dans un gaz parfait les molécules sont indépendantes. Cette propriété reste vraie, que le gaz soit seul ou fasse partie d'un mélange gazeux.

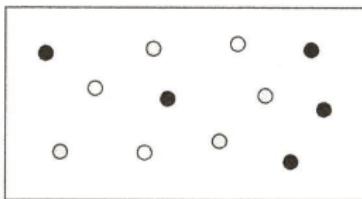
Par conséquent, un mélange de gaz parfait se comporte comme un gaz parfait unique.

Considérons, à température constante  $T$ , un mélange homogène de plusieurs gaz parfaits occupant un volume total  $V$ .

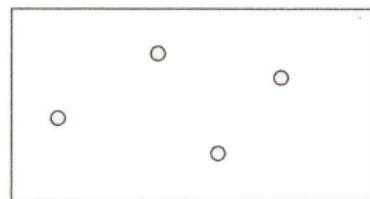
● Gaz parfait A

○ Gaz parfait B

○ Gaz parfait C



Mélange de A, B et C  
Température  $T$ , Volume  $V$   
 $P V = (n_A + n_B + n_C) R T$



Gaz B seul  
Température  $T$ , Volume  $V$   
 $p_B V = n_B R T$

**Figure 5:** La notion de pression partielle

## Définition

*On appelle pression partielle d'un gaz  $i$  dans un mélange de gaz parfaits, la pression  $p_i$  que ce dernier exerceait sur les parois du récipient s'il était seul à occuper, à la même température  $T$ , la totalité du volume  $V$ .*

Si  $n_i$  désigne la quantité de matière du gaz  $i$  dans le mélange de gaz parfaits, sa pression partielle, compte tenu de la définition, est donnée par la relation :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}.$$

Puisqu'un mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait, si  $P$  désigne la pression totale du mélange, nous pouvons écrire :

$$PV = \left( \sum_{i=1}^N n_i \right) RT = \sum_{i=1}^N (n_i RT) = \sum_{i=1}^N (p_i V) = \left( \sum_{i=1}^N p_i \right) V$$

d'où on déduit :

$$P = \sum_{i=1}^N p_i.$$

Ce résultat, connu sous le nom de loi de Dalton, ne s'applique qu'à un mélange de gaz parfaits.

Toujours dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, il existe une autre relation intéressante entre la pression partielle  $p_i$  d'un gaz parfait  $i$  et la pression totale  $P$  du mélange à une température donnée, soit :

$$p_i = n_i \left( \frac{RT}{V} \right) = n_i \left( \frac{P}{\sum_{i=1}^N n_i} \right) = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} P = \frac{n_i}{n} P = x_i P.$$

Dans cette nouvelle expression, le terme  $x_i$  représente la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange.

Remarque : La notion de pression partielle n'a de sens que dans le seul cas d'un système constitué par un mélange de gaz parfaits.

En présence d'un mélange de gaz parfaits, on peut s'intéresser au comportement de l'un des constituants ou au contraire considérer l'ensemble comme un gaz unique.

Dans le second cas il est possible de caractériser le mélange par une masse molaire moyenne  $M$  analogue à celle que l'on attribue à un corps pur et telle que :

$$M = \sum_{i=1}^N (x_i M_i).$$

Ici, le terme  $M_i$  désigne la masse molaire du constituant  $i$  dans son état de corps pur.

## **Travail et chaleur**

---

## Travail et chaleur

Expérimentalement, nous ne pouvons pas mesurer l'énergie globale d'un système. La seule grandeur à laquelle nous avons accès est l'échange d'énergie entre le système et l'extérieur. Pour un système fermé, cet échange d'énergie se présente sous deux formes :

- le travail dû aux forces extérieures qui s'exercent sur le système ;
- la chaleur, échange d'énergie de type microscopique.

## L'échange de travail avec l'extérieur

Un échange d'énergie sous forme de travail entre le système et l'extérieur se produit chaque fois qu'une force extérieure agit sur le système.

Il s'agit d'une grandeur de transformation dont la valeur dépend du chemin suivi.

Contrairement à la mécanique, *la thermodynamique ne prend en considération que les seules forces extérieures au système.*

## Préliminaires

Les forces qui peuvent s'exercer sur un système sont de nature très variée :

- mécanique ;
- électrique ;
- magnétique ;
- de surface (tension superficielle), etc.

L'ensemble des travaux liés à toutes les forces extérieures qui agissent sur le système est traditionnellement symbolisé par la lettre  $W$ , première lettre du terme anglais correspondant, "work". Ce travail total peut être décomposé en deux termes :

- le *travail mécanique*  $W_p$ , associé à des forces mécaniques et/ou à des pressions ;
- tous les autres travaux (électrique, magnétique, de surface, etc.) regroupés sous le terme  $W_u$  et dénommés *travail utile*.

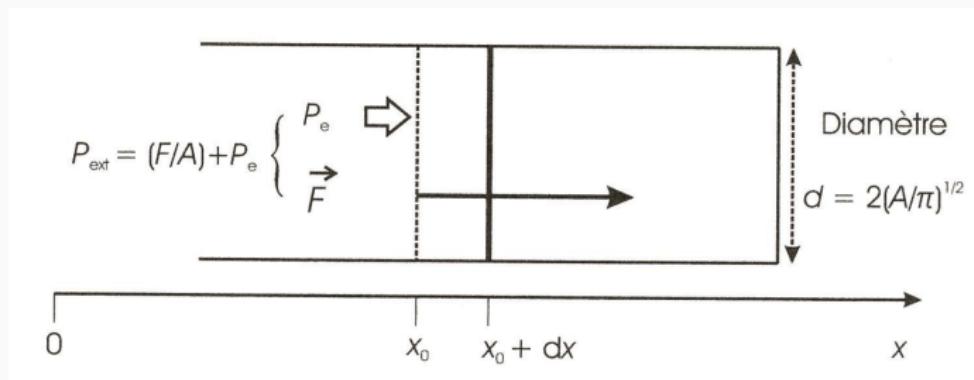
## Les travaux mécaniques

Considérons un système thermoélastique fermé contenu dans un cylindre horizontal obturé par un piston mobile, de section constante  $A$ , dont le déplacement se fait sans frottement.

Désignons par  $P_e$  la pression environnante qui s'exerce sur la face externe du piston et par  $F$  le module d'une force mécanique extérieure appliquée normalement à la surface externe du piston.

Supposons, pour simplifier, le vecteur force et le vecteur déplacement colinéaires et de même sens.

Envisageons un déplacement élémentaire du piston lors d'une transformation infinitésimale et désignons par  $dx$  le module de ce déplacement.



**Figure 6:** Travail mécanique élémentaire

Au cours de cette transformation, le travail de la force mécanique, dont le module peut être considéré comme constant durant le déplacement du piston, est donné par la relation :

$$\delta W_F = F dx$$

Par définition, la pression environnante  $P_e$  est équivalente à une force mécanique de module  $F_e$  égal à  $P_e A$  puisque la section du piston est constante.

Ce module pouvant lui aussi être considéré comme constant au cours du déplacement, le travail élémentaire correspondant est :

$$\delta W_e = F_e dx = (P_e A) dx = P_e (A dx) = -P_e dV.$$

Le terme  $dV$  désigne la variation élémentaire de volume du système ; il est donc positif lors d'une détente et négatif lors d'une compression.

Pour être en accord avec la convention thermodynamique relative aux échanges d'énergie, il faut introduire le signe  $-$  devant le produit  $P_e dV$ . En effet, dans le cas d'une compression,  $dV < 0$  et  $\delta W_e > 0$  car le travail est reçu par le système. Au contraire, pour une détente  $dV > 0$  et le système fournit le travail à l'extérieur, on a donc effectivement  $\delta W_e < 0$ .

Le travail élémentaire mécanique total est alors donné par :

$$\delta W_p = \delta W_F + \delta W_e = F dx - P_e dV.$$

En raison de l'équivalent entre force par unité de surface et pression, nous pouvons écrire :

$$\delta W_p = \frac{F}{A} A dx - P_e dV = - \left( \frac{F}{A} + P_e \right) dV = -P_{\text{ext}} dV.$$

Pour une transformation finie au cours de laquelle le système évolue d'un état initial A vers un état final B, le travail mécanique échangé avec l'extérieur sera :

$$W_p = \int_A^B \delta W_p = - \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} dV.$$

Le calcul de  $W_p$  n'est possible que lorsque l'on a explicité la fonction qui relie  $P_{\text{ext}}$  au volume  $V$  du système, en tenant bien entendu compte du caractère réversible ou non de la transformation.

Pour une transformation réversible, l'équilibre mécanique entre le système et l'extérieur est réalisé à chaque instant, ce qui conduit à :

$$P_{\text{ext}} = P.$$

La pression  $P$  est celle du système à un instant donné, pression qu'il faudra bien entendu expliciter en fonction du volume  $V$  avant d'intégrer l'expression différentielle du travail  $\delta W_p = -PdV$ .

Pour une transformation irréversible, l'équilibre mécanique entre le système et l'extérieur n'est pas vérifié sauf pour l'état final dans la plupart des transformations.

Il ne faut donc surtout pas remplacer  $P_{\text{ext}}$  par la pression  $P$  du système.

Un cas souvent rencontré est celui où la pression extérieure est constante et égale à la pression finale du système, ce qui signifie que l'équilibre mécanique entre le système et l'extérieur est réalisé seulement en fin de transformation.

## **Les autres travaux**

La thermodynamique peut, si nécessaire, prendre en considération d'autres types de travaux comme le travail électrique, le travail magnétique, le travail de surface, etc.

L'expression du travail élémentaire associé à chacun d'eux doit être recherchée en ayant recours aux lois de la discipline scientifique concernée par ce type de système non thermoélastique.

## L'échange de chaleur avec l'extérieur

Il est bien connu que si l'on met en contact un corps chaud et un corps froid, la température du premier diminue tandis que celle du second augmente et ce jusqu'à ce que la température des deux corps soit la même, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre thermique.

Cette simple constatation montre que l'échange de chaleur entre deux systèmes ou entre un système et l'extérieur est possible s'il existe une différence de température entre les deux.

Par ailleurs, l'échange se fait spontanément du corps chaud vers le corps froid et non l'inverse.

## La notion de source thermique

En thermodynamique, on considère souvent que l'échange de chaleur entre un système et l'extérieur se fait en mettant en contact thermique le système avec un milieu extérieur particulier appelé *source thermique* ou *thermostat*.

Les particularités de cette dernière sont les suivantes :

- sa capacité calorifique est très grande devant celle du système ;
- sa température uniforme  $T_e$  reste constante durant tout le transfert de chaleur.

Cette définition correspond à une réalité tangible à savoir que, dans la majorité des transformations, c'est l'extérieur qui constitue la source thermique, lequel a la plupart du temps des dimensions relativement vastes comparées à celles du système.

Il en résulte que, dans ces conditions, l'échange de chaleur ne modifie pratiquement pas la température de la source thermique.

## L'échange de chaleur

Comme le travail, la chaleur  $Q$  échangée entre un système et l'extérieur dépend du chemin suivi.

Le transfert se fait toujours du point chaud vers le point froid.

La plupart du temps, l'échange de chaleur entre un système et l'extérieur s'accompagne d'une variation de la température du système.

Si l'échange est irréversible, on ne sait pas comment varie la température du système. C'est pour cette raison qu'il n'est pas possible, pour une transformation irréversible, d'exprimer directement l'échange de chaleur  $Q$  en fonction des variables indépendantes du système. Dans cette situation particulière, le calcul de  $Q$  se fait indirectement.

Par contre, pour une transformation réversible, cela devient possible.  
Par exemple, pour un système thermoélastique physique constitué de  $n$  moles d'un corps pur, la chaleur élémentaire échangée réversiblement s'exprime en fonction de deux variables indépendantes choisies parmi les variables  $T$ ,  $P$  et  $V$ .

On a dans ce cas trois expressions possibles :

$$\delta Q_r = n c_p dT + n k dP,$$

$$\delta Q_r = n c_v dT + l dV,$$

et

$$\delta Q_r = n \lambda dP + \mu dV,$$

## **Capacités calorifiques d'un corps pur**

Les deux coefficients calorimétriques  $c_p$  et  $c_v$  associés à la variable température jouent un rôle important en thermodynamique.

Dans le cas d'un système constitué par un *corps pur*, ils représentent la *capacité calorifique molaire* de ce corps pur à pression et à volume constant respectivement.

Ce sont des grandeurs intensives, exprimées en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , qui sont fonctions de la température et de la pression.

Cependant, pour un corps pur liquide ou solide, les coefficients  $c_p$  et  $c_v$  ne dépendent pratiquement que de la température.

**Table 4:** Capacités calorifiques molaires des gaz parfaits idéaux.

Type de gaz parfait	$c_v$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$c_p$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
Monoatomique	$\frac{3R}{2}$	$\frac{5R}{2}$
Diatomique	$\frac{5R}{2}$	$\frac{7R}{2}$

Si le système est constitué de  $n$  moles de corps pur, les produits  $nc_p$  et  $nc_v$  représentent la *capacité calorifique* du système dans son ensemble, à pression et à volume constant respectivement (notées  $C_p$  ou  $C_v$ ). Ces capacités calorifiques sont des grandeurs extensives et s'expriment en  $\text{JK}^{-1}$ .

## **Capacités calorifiques d'un mélange**

Dans un système physique homogène à plusieurs constituants, la capacité calorifique à température et pression (ou volume) données de chacun des constituants dépend en toute rigueur également de la composition du système.

Toutefois si le mélange est idéal, ce que nous supposerons dans le cadre de notre cours, elle s'identifie à celle du corps pur mis en jeu dans les mêmes conditions.

La capacité calorifique molaire du mélange sera alors donnée par

$$c_\phi = \sum_{i=1}^N x_i c_{\phi,i}$$

- $\phi \in \{p, v\}$  ;
- $x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange homogène ;
- $c_{\phi,i}$  : capacité calorifique molaire du constituant  $i$  pur à la température du mélange.

## Le premier principe

---

## Le premier principe

La thermodynamique macroscopique axiomatique repose sur trois principes. Une fois les principes posés, un raisonnement logique permet d'en déduire les lois rigoureuses de la thermodynamique et ce indépendamment de toute connaissance de la structure intrinsèque de la matière. La thermodynamique macroscopique axiomatique ne cherche pas à "pénétrer" les phénomènes étudiés ni à connaître la façon réelle dont ils se produisent.

# Le premier principe et l'énergie interne

## Énoncé du premier principe

C'est James Prescott Joule qui, en 1847, a donné la première formulation : "Lorsqu'un système fermé décrit un cycle fermé, le travail reçu par le système est égal à la chaleur fournie par le système."

Cet énoncé traduit uniquement l'équivalence entre la chaleur et le travail mécanique, équivalence sur laquelle Joule avait beaucoup travaillé afin de déterminer l'équivalent mécanique de la calorie.

## Énoncé de Joule

*Quand un système fermé décrit une transformation cyclique, la somme algébrique des énergies échangées par le système avec l'extérieur est nulle.*

La formulation mathématique de ce premier principe est

$$W + Q = 0$$

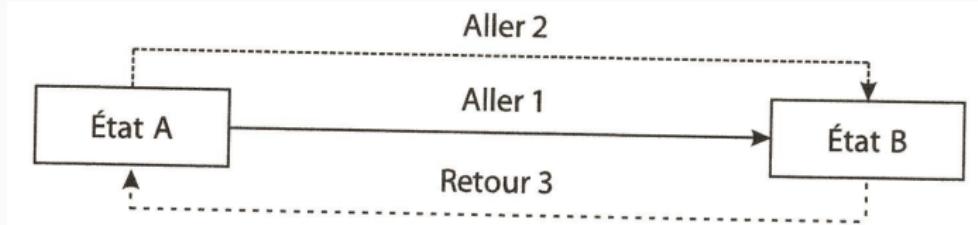
sur un cycle.

Le terme  $W$  inclut tous les types de travaux, tandis que le terme  $Q$  se rapporte à l'échange de chaleur.

Notons bien que la réciproque n'est pas vraie. Si la somme de  $W$  et  $Q$  est nulle pour une transformation donnée, cela ne signifie pas que cette dernière soit cyclique.

## Premier principe et transformation ouverte

Considérons un système fermé décrivant une transformation ouverte AB selon deux chemins 1 et 2 différents. Pour appliquer le premier principe il faut un cycle. Imaginons donc un chemin 3 qui nous ramène de l'état B à l'état A.



**Figure 7:** Application du premier principe à une transformation ouverte

L'application du premier principe aux deux cycles ainsi constitués s'écrit :

$$(W_1 + Q_1) + (W_3 + Q_3) = (W_2 + Q_2) + (W_3 + Q_3) = 0$$

d'où on déduit :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2.$$

Cette égalité signifie que lorsqu'un système fermé évolue d'un état initial A vers un état final B (transformation ouverte), la somme des énergies échangées avec l'extérieur (travail et chaleur) ne dépend pas du chemin suivi.

## Conséquence du premier principe

La conséquence immédiate de ce qui précède est que, pour un système fermé, cette somme correspond à la variation d'une fonction d'état du système appelée *énergie totale*  $E_{\text{tot}}$  et telle que

$$\Delta E_{\text{tot}} = W + Q.$$

Pour un système fermé isolé, comme l'*univers thermodynamique*, les termes  $W$  et  $Q$  sont nuls. Par conséquent la variation  $\Delta E_{\text{tot}}$  est également nulle et l'énergie totale d'un tel système reste constante.

Donc si un *système isolé* est le siège d'une transformation, cette dernière correspond uniquement à la conversion d'une forme d'énergie en une autre car *il ne peut y avoir ni création ni destruction de l'énergie*.

C'est pour cette raison que le premier principe est aussi appelé principe de la conservation de l'énergie d'un système isolé.

## La notion d'énergie interne d'un système

Considéré globalement, un système, ou plus exactement son centre de gravité, peut changer d'altitude, être au repos ou se déplacer avec une vitesse non nulle.

On décompose donc habituellement l'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  d'un tel système en trois termes:

$$\underbrace{E_{\text{tot}}}_{\text{énergie totale}} = \underbrace{E_c}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{E_p}_{\text{énergie potentielle}} + \underbrace{U}_{\text{énergie interne}} .$$

L'introduction des composantes *énergie cinétique*  $E_c$  et *énergie potentielle*  $E_p$  se justifie car ces dernières sont indépendantes des autres variables d'états du système et leur variation ne dépend pas du chemin suivi.

Le terme  $U$  représente l'*énergie interne* du système qui n'est définie qu'à une constante près.

Cette notion d'énergie interne appartient en propre à la thermodynamique. Elle a pour origine les énergies de translation, de rotation et de vibration des atomes et/ou des molécules contenues dans le système ainsi que l'énergie des électrons.

### Énoncé du premier principe

*Pour un système fermé,*

$$\Delta(E_c + E_p + U) = W + Q = W_p + W_u + Q.$$

Si le système est immobile ou s'il se déplace à vitesse constante et si son altitude ne varie pas, nous avons :

$$\Delta U = W + Q = W_p + W_u + Q.$$

C'est cette forme simplifiée du premier principe que nous utiliserons dans la majorité des cas.

Mais il ne faut jamais oublier ses conditions de validité et donc savoir revenir à la formulation générale si nécessaire.

L'énergie interne d'un système est une grandeur extensive. Nous considérerons également (ce n'est pas toujours le cas) qu'elle est additive, c'est-à-dire que l'énergie interne d'un système sera la somme des énergies internes de chacun des sous-systèmes qui le constituent.

## L'énergie interne, fonction d'état

La variation de l'énergie totale, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle d'un système fermé ne dépendant pas du chemin suivi, il en est de même pour la variation d'énergie interne.

L'énergie interne d'un système est donc une fonction d'état qui peut donc s'exprimer (à une constante près) en fonction des variables indépendantes retenues pour décrire le système :

- $(T, V)$ ,  $(T, P)$  ou  $(P, V)$  pour un système thermoélastique physique ;
- $(T, V, \dots n_i \dots)$ ,  $(T, P, \dots n_i \dots)$  ou  $(P, V, \dots n_i \dots)$  pour un système thermoélastique physicochimique ou chimique.

# Application au gaz parfait

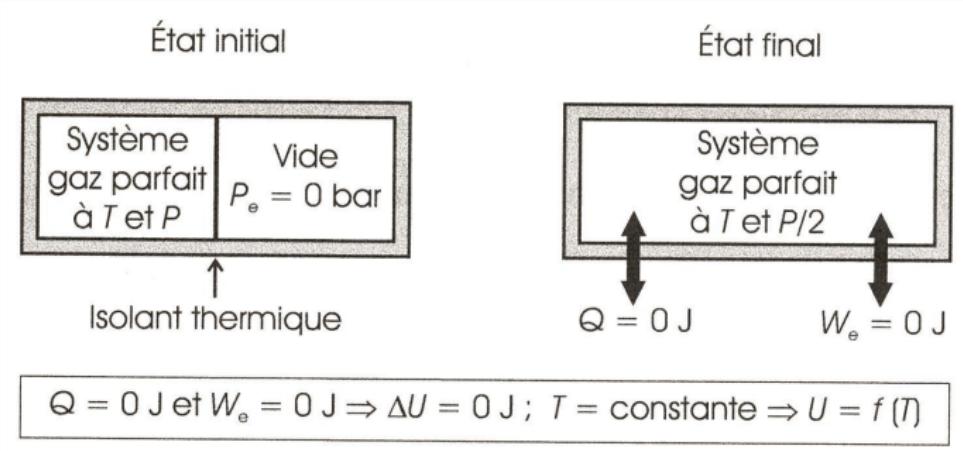
## La première loi de Joule

Dans l'expérience réalisée par James Prescott Joule, un cylindre rigide, isolé thermiquement de l'extérieur, est séparé par une cloison en deux parties.

Initialement, la partie gauche contient un gaz parfait et la partie droite est vide.

Lors de la suppression de la cloison, le gaz se répartit uniformément dans le cylindre.

Joule a alors constaté que la température du gaz restait inchangée.



**Figure 8:** L'expérience de Joule

La présence de l'isolant thermique implique que le terme  $Q$  est nul.

La détente du gaz contre le vide signifie que le travail échangé  $W_P$  est également nul.

Par conséquent, d'après le premier principe, l'énergie interne  $U$  du gaz reste constante.

La température du gaz parfait n'ayant pas varié, on peut raisonnablement émettre l'hypothèse que son énergie interne n'est fonction que de sa température.

## Première loi de Joule

*L'énergie interne  $U$  d'un gaz parfait ne dépend que de la température.*

On en déduit alors la relation suivante entre la variation infinitésimale de l'énergie interne d'un gaz parfait et celle de sa température :

$$dU = n c_v dT.$$

Pour une transformation quelconque finie, la variation d'énergie interne d'un gaz parfait s'écrit donc :

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} n c_v dT.$$

## Relation de Mayer, cas du gaz parfait

*La relation suivante est valide pour les gaz parfaits*

$$c_p - c_v = R.$$

## Définition

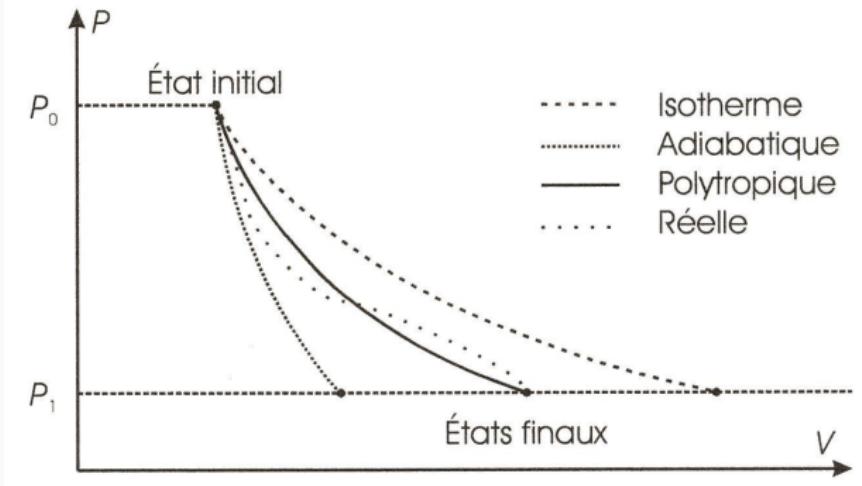
*Le coefficient adiabatique est défini par*

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}.$$

## La transformation polytropique

La compression et la détente d'un gaz sont quasiment irréalisables de façon isotherme ou adiabatique. L'évolution isotherme implique en effet une transmission instantanée de la chaleur et donc des parois parfaitement conductrices (parois diathermes), tandis que l'évolution adiabatique ne permet aucun transfert de chaleur et nécessite des parois parfaitement isolantes.

Dans l'impossibilité de connaître l'équation représentative de l'évolution réelle du système, on peut *modéliser* cette dernière par une *transformation polytropique* qui va bien sûr du même état initial au même état final et qui est réversible.



**Figure 9:** La transformation polytropique réversible

## Définition

*Une transformation polytropique est une transformation réversible caractérisée par la proportionnalité entre la chaleur échangée avec l'extérieur et la variation de température du système.*

Cette définition se traduit par

$$\delta Q_r = n c_k dT.$$

Dans cette expression,  $c_k$  représente la capacité calorifique molaire du système associée au modèle polytropique.

On peut montrer en particulier que pour un gaz parfait dont les capacités calorifiques  $c_p$ ,  $c_v$  et  $c_k$  sont indépendantes de la température et donc constantes, une transformation polytropique se caractérise par l'équation

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

où la constante

$$k = \frac{c_k - c_p}{c_k - c_v}$$

désigne le coefficient polytropique.

Le modèle de la transformation polytropique englobe et généralise toutes les transformations réversibles classiques du gaz parfait comme le montre le tableau suivant.

Les caractéristiques des points représentatifs de l'état initial ( $P_1, V_1$ ) et de l'état final ( $P_2, V_2$ ) permettent de déterminer le coefficient polytropique  $k$  selon

$$k = \frac{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)}.$$

**Table 5:** Modèle polytropique et transformations classiques.

Transformation	Valeur de $k$	Valeur de $c_k$
Isotherme	1	$\infty$
Isobare	0	$c_p$
Isochore	$\infty$	$c_v$
Adiabatique	$\gamma$	0

## **La fonction enthalpie**

---

## La fonction enthalpie

L'énergie interne est la fonction thermodynamique directement liée au premier principe.

Rien ne nous interdit de combiner les variables d'état d'un système pour créer, à notre convenance, de nouvelles fonctions thermodynamiques.

Hormis une certaine satisfaction intellectuelle, ces combinaisons offrent en général peu d'intérêt. Ce n'est pas le cas de la fonction enthalpie qui, sans rien apporter de fondamentalement nouveau au premier principe, constitue un outil de travail destiné à faciliter les calculs dans certains cas particuliers.

# Cas des systèmes fermés

## La fonction enthalpie

### Définition

*La fonction d'état enthalpie est définie par l'expression*

$$H = U + PV.$$

Un cas particulier important est celui où le système fermé évolue de manière isobare. Dans ces conditions, il y a équilibre mécanique à chaque instant et la pression extérieure est constante.

Considérons un système fermé, dont l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont constantes, évoluant de manière isobare d'un état initial A vers un état final B.

L'application du premier principe permet d'écrire :

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W_p + W_u + Q = -P(V_B - V_A) + W_u + Q.$$

Après quelques arrangements des termes, nous obtenons :

$$(U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) = H_B - H_A = W_u + Q.$$

Cette équation indique que dans ces conditions (système fermé et transformation isobare sans variation d'énergie cinétique et potentielle) la variation d'enthalpie du système correspond, en absence de travail utile, à l'échange d'énergie avec l'extérieur sous forme de chaleur.

C'est cette relation qui justifie l'utilisation de la fonction enthalpie quand la transformation est isobare.

Remarque : L'énergie interne est définie à une constante additive près, il en est donc de même pour l'enthalpie. Ainsi, seules les variations d'enthalpie sont mesurables et les valeurs d'enthalpie données dans les tables thermodynamiques impliquent le choix d'une référence.

## Cas particulier du gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de la température, il en est donc de même de l'enthalpie.

### Deuxième loi de Joule

*L'enthalpie  $H$  d'un gaz parfait ne dépend que de la température.*

On peut alors déduire de la relation de Mayer :

$$dH = nc_p dT$$

et après intégration

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nc_p dT.$$

Cette relation est utilisable quelle que soit la transformation pour un gaz parfait, mais aussi quel que soit le système thermoélastique physique pourvu que la transformation soit isobare.

## Introduction aux systèmes ouverts

Jusqu'à présent nous n'avons travaillé qu'avec des systèmes fermés.

Or, dans la vie courante, ce sont surtout des systèmes ouverts en écoulement, comme la détente de la vapeur d'eau dans la turbine d'une centrale thermique ou nucléaire, que l'on rencontre.

## Définition d'un système ouvert

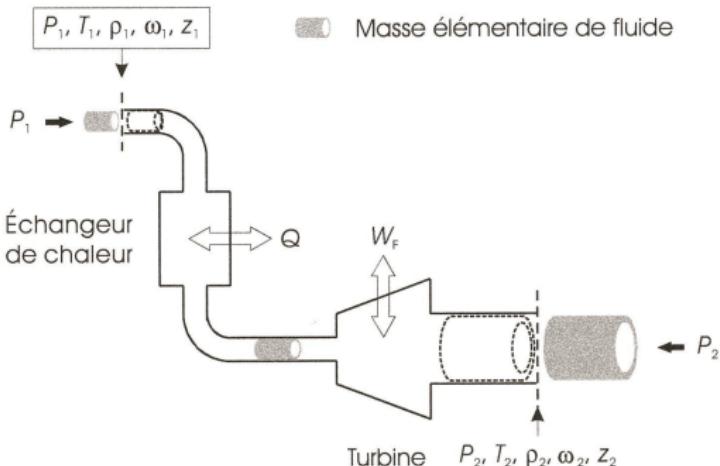
*À l'opposé d'un système fermé, un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur. On distinguera les entrées de matière, qui vont entraîner une augmentation de la masse du système et les sorties, qui vont entraîner une diminution de cette masse. Tout comme un système fermé, un système ouvert peut échanger de l'énergie sous forme de travail et sous forme de chaleur.*

*Dans le cas général, la température, la pression, la masse, le volume (noté  $V_c$  ci après) et les autres paramètres caractéristiques des systèmes ouverts peuvent évoluer dans le temps.*

## **Bases de l'étude d'un écoulement**

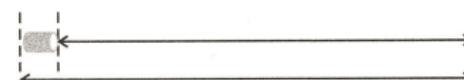
Pour ne pas alourdir l'exposé, nous établirons les relations de base dans le cas d'un écoulement à une seule entrée et une seule sortie.

Considérons un fluide homogène, liquide ou gazeux, s'écoulant au travers d'un système ouvert, analogue à celui présenté par la figure suivante et comportant une entrée et une sortie.

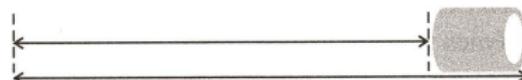


Entrée

Sortie



Système fermé (masse  $m = dm_1 + m_c$ ) à l'instant  $t$



Système fermé (masse  $m = m_c + dm_c + dm_2$ ) à l'instant  $t + dt$

Figure 10: Schéma d'un système ouvert simple

À l'entrée, les paramètres du fluide sont une pression  $P_1$ , une température  $T_1$ , une masse volumique  $\rho_1$ , une vitesse linéaire moyenne de passage  $\omega_1$  et une altitude  $z_1$  par rapport à un niveau de référence.

À la sortie, ces mêmes paramètres ont pour valeur respective  $P_2$ ,  $T_2$ ,  $\rho_2$ ,  $\omega_2$  et  $z_2$ .

Le volume  $V_c$  compris entre ces deux frontières s'appelle le *volume de contrôle*.

Ces mêmes paramètres sont susceptibles de varier dans le temps.

L'équilibre mécanique de pression entre le fluide contenu dans le volume de contrôle et son environnement est réalisé à chacune des frontières. Comme dans le cas des systèmes fermés, des échanges d'énergie (chaleur et travail) peuvent avoir lieu avec l'extérieur à travers les différentes frontières du volume de contrôle.

## Bilan de matière

Désignons par  $\dot{m}_1$  et  $\dot{m}_2$  les débits massiques du fluide, pas forcément égaux, à l'entrée et à la sortie du volume de contrôle.

Entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , une masse élémentaire  $dm_1 = \dot{m}_1 dt$  située en amont de l'entrée entrera dans le volume de contrôle tandis qu'en aval une masse élémentaire  $dm_2 = \dot{m}_2 dt$  quittera ce dernier.

Ces deux masses sont suffisamment petites pour que l'on puisse assimiler les valeurs de leurs paramètres d'état à celles qui existent respectivement au niveau de l'entrée et de la sortie du volume de contrôle.

Nous prenons comme système dans son état initial la masse  $m = dm_1 + m_c$  où  $m_c$  représente la masse de fluide contenu dans le volume de contrôle à l'instant  $t$ .

L'état final de ce système, atteint à l'instant  $t + dt$ , est formé par la masse  $m = (m_c + dm_c) + dm_2$ ,  $dm_c$  représentant la variation de la masse du volume de contrôle pendant la durée  $dt$  au cours de l'évolution du système choisi.

La conservation de la masse d'un tel système implique que :

$$dm_1 + m_c = (m_c + dm_c) + dm_2$$

soit

$$dm_c = \dot{m}_1 dt - \dot{m}_2 dt.$$

## **Le travail de transvasement**

Avec les systèmes ouverts, un nouveau type de transfert d'énergie doit être pris en considération, celui qui est associé aux masses entrantes et aux masses sortantes.

En effet, la circulation du fluide à travers le système implique que des éléments du fluide vont se déplacer, depuis un réservoir situé en amont, vers la zone d'entrée du système et, depuis le système, vers un réservoir situé en aval de la zone de sortie.

Au déplacement de ces éléments de fluide correspond inévitablement un travail  $W_{\text{tr}}$  échangé avec les réservoirs, appelé *travail de transvasement*.

Cette notion est propre à l'écoulement du fluide au travers des frontières dont l'aire de la section droite est  $A_1$  à l'entrée et  $A_2$  à la sortie du volume de contrôle.

À l'entrée, les éléments de fluide situés en amount de la masse  $dm_1$  "poussent" cette dernière dans le volume de contrôle sous l'effet de la pression extérieure  $P_1$ . Le système reçoit donc, pendant le temps  $dt$  nécessaire au transvasement, un travail

$$\delta W_1 = P_1 A_1 \omega_1 dt.$$

En sortie, c'est le contraire qui se passe : la masse  $dm_2$  doit "repousser" les éléments de fluide sités en aval et le système fournit donc un travail contre la force de pression extérieure  $P_2$  donné par

$$\delta W_2 = -P_2 A_2 \omega_2 dt.$$

Le produit  $A\omega$  représente un débit volumique  $\dot{v}$ . Le travail net de transvasement élémentaire est donc :

$$\delta W_{\text{tr}} = (P_1 \dot{v}_1 - P_2 \dot{v}_2) dt.$$

## **Le bilan énergétique**

Nous avons établi la conséquence du premier principe dans le cas des systèmes fermés.

L'étude des systèmes ouverts nous amène à considérer plusieurs systèmes fermés (éléments entrants, éléments sortants et éléments contenus dans le volume de contrôle).

Les différentes formes d'énergie (interne, cinétique et potentielle) étant des grandeurs additives, l'énergie d'un système est la somme des énergies des sous-systèmes qui le composent.

Dans l'exemple de l'écoulement unidirectionnel, le fluide circule à des vitesses linéaires  $\omega_1$  (entrée) et  $\omega_2$  (sortie) qui ne sont pas forcément négligeables et de plus son altitude peut varier.

Pour faire le bilan énergétique, nous considérons tout d'abord la matière contenue à l'instant  $t$  dans le volume de contrôle ainsi que l'élément  $dm_1$  qui va y pénétrer pendant  $dt$ .

L'écriture de l'énergie de ce système global est, à l'instant  $t$  :

$$E_{\text{tot}}(t) = E_{\text{tot,c}} + dm_1 \left( u_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right)$$

(dans cette expression,  $u$  correspond à l'énergie interne massique, en  $\text{J kg}^{-1}$ ).

Considérons la matière contenue à l'instant  $t + dt$  dans le volume de contrôle ainsi que l'élément  $dm_2$  qui a quitté ce volume de contrôle entre  $t$  et  $t + dt$ . L'écriture de l'énergie de ce système global est, à l'instant  $t + dt$  :

$$E_{\text{tot}}(t + dt) = (E_{\text{tot,c}} + dE_{\text{tot,c}}) + dm_2 \left( u_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right).$$

L'application du premier principe conduit à :

$$E_{\text{tot}}(t + dt) - E_{\text{tot}}(t) = \delta W + \delta Q = \delta W_{\text{tr}} + \delta W_{\text{exp}} + \delta W_{\text{F}} + \delta W_{\text{u}} + \delta Q.$$

Dans cette relation, les termes relatifs aux différents travaux échangés sont les suivants :

- $\delta W_F$  représente le travail élémentaire mécanique échangé par le système avec un opérateur extérieur (arbre mécanique d'une turbine ou d'un compresseur) pendant le temps  $dt$  ;
- $\delta W_u$  représente le travail élémentaire utile échangé par le système avec l'extérieur (travail électrique par exemple) pendant le temps  $dt$  ;
- $\delta W_{\text{exp}}$  représente le travail élémentaire échangé par le système, pendant le temps  $dt$ , en raison de l'expansion du système (variation de son volume  $dV_c$ ). Il s'exprime par  
$$\delta W_{\text{exp}} = -P_e dV_c$$
 où  $P_e$  représente la pression de l'environnement du système ;
- $\delta W_{\text{tr}}$  représente le travail élémentaire de transvasement.

En combinant les différentes expressions, on obtient :

$$\mathrm{d}E_{\mathrm{tot,c}} = \mathrm{d}m_1 \left( u_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right) - \mathrm{d}m_2 \left( u_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right) + \delta W_{\mathrm{tr}} + \delta W_{\mathrm{exp}} + \delta W_{\mathrm{F}} + \delta W_{\mathrm{u}} + \delta Q.$$

Or le travail de transvasement peut aussi s'écrire, en désignant par  $v$  le volume massique (ou spécifique) du fluide :

$$\delta W_{\mathrm{tr}} = \frac{P_1 \dot{m}_1 \mathrm{d}t}{\rho_1} - \frac{P_2 \dot{m}_2 \mathrm{d}t}{\rho_2} = P_1 v_1 \mathrm{d}m_1 - P_2 v_2 \mathrm{d}m_2.$$

Si  $h$  désigne l'*enthalpie massique* ( $\mathrm{J kg}^{-1}$ ) du fluide, nous avons aussi :

$$h = u + Pv.$$

En combinant ces expressions et en divisant ensuite par  $dt$ , on obtient :

$$\frac{dE_{\text{tot,c}}}{dt} = \dot{m}_1 \left( h_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right) - \dot{m}_2 \left( h_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right) + \dot{W}_F + \dot{W}_u + \dot{W}_{\text{exp}} + \dot{Q}$$

avec

- $\dot{m}$  le débit massique du fluide ( $\text{kg s}^{-1}$ ) ;
- $\dot{Q}$  la puissance chaleur échangée par le système ( $\text{Js}^{-1}$ ) ;
- $\dot{W}_F$  la puissance mécanique ( $\text{Js}^{-1}$ ) liée à un arbre en rotation ou suite au mouvement alternatif d'un piston rencontrés dans les compresseurs et les turbines ;
- $\dot{W}_u$  la puissance travail utile (puissance électrique par ex) ;
- $\dot{W}_{\text{exp}}$  la puissance travail liée à la variation de volume du système.

## Cas particulier du système ouvert stationnaire

### Définition

*Un système ouvert stationnaire est un système ouvert donc aucun des paramètres n'évolue dans le temps.*

*En un point quelconque du système, la température, la pression et les autres paramètres caractéristiques du système sont indépendants du temps. Le volume de contrôle et la masse qu'il contient sont aussi constants.*

Remarque : Les débits massiques de sortie compensent exactement les débits d'entrée ( $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$ ). Il n'y a pas de variation de la masse de fluide au cours du temps dans le volume de contrôle.

Pour un *écoulement stationnaire*, le terme d'accumulation d'énergie est nul ainsi que le terme de travail lié à l'expansion du système, et le bilan précédent prend la forme particulière :

$$\dot{m}_2 \left( h_2 + \frac{\omega_2^2}{2} + gz_2 \right) - \dot{m}_1 \left( h_1 + \frac{\omega_1^2}{2} + gz_1 \right) = \dot{W}_F + \dot{W}_u + \dot{W}_{\text{exp}} + \dot{Q}$$

avec  $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$ .

Cette relation montre bien l'utilité de la fonction enthalpie qui permet de s'affranchir du travail de transvasement nécessaire à l'écoulement des fluides.