

Thermodynamique

Ce livre exposera les principes et quelques applications de la thermodynamique et de la physique statistique. Il est destiné à la fois aux étudiants et à tout public. Les premiers chapitres et les introductions des chapitres plus avancés sont les connaissances les plus accessibles. Les auteurs font leur possible pour ne pas présenter de façon compliquée des choses simples, mais si vous avez des idées, des critiques ou des éléments à apporter, n'hésitez à nous en faire part dans la page de discussion : [Discuter:Thermodynamique](#).

[\[modifier\]](#) Sommaire

- [Introduction](#)
- [Définitions](#)
- [Gaz parfait](#)
- [Premier et second principes](#)
- [Machines thermiques](#)
- [Thermochimie](#)
- [Potentiel thermodynamique](#)

[\[modifier\]](#) Références

- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique statistique*
- B. Diu, *Les atomes existent-ils vraiment ?*
- P. Depondt, *L'entropie et tout ça, le roman de la thermodynamique*
- F. Reif, *Statistical physics*

Thermodynamique

Ce livre exposera les principes et quelques applications de la thermodynamique et de la physique statistique. Il est destiné à la fois aux étudiants et à tout public. Les premiers chapitres et les introductions des chapitres plus avancés sont les connaissances les plus accessibles. Les auteurs font leur possible pour ne pas présenter de façon compliquée des choses simples, mais si vous avez des idées, des critiques ou des éléments à apporter, n'hésitez à nous en faire part dans la page de discussion :

[Discuter:Thermodynamique](#).

[\[modifier\]](#) Sommaire

- [Introduction](#)
- [Définitions](#)
- [Gaz parfait](#)

- [Premier et second principes](#)
- [Machines thermiques](#)
- [Thermochimie](#)
- [Potentiel thermodynamique](#)

[\[modifier\]](#) Références

- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique statistique*
- B. Diu, *Les atomes existent-ils vraiment ?*
- P. Depondt, *L'entropie et tout ça, le roman de la thermodynamique*
- F. Reif, *Statistical physics*

Thermodynamique/Définitions

[<< Page précédente: Introduction](#)

| [Sommaire général](#) | [Page suivante: Gaz](#)

[parfait >>](#)

Sections

- [1 Système](#)
 - [1.1 Système isolé](#)
 - [1.2 Système fermé](#)
- [2 Variable d'état](#)
- [3 Équations d'état](#)
 - [3.1 Fonction d'état](#)
 - [3.2 Variables intensives et extensives](#)
- [4 Phase](#)
- [5 Transformations](#)
 - [5.1 Transformation quasistatique](#)
 - [5.2 Transformation isotherme](#)
 - [5.3 Transformation monotherme](#)
 - [5.4 Transformation isobare](#)
 - [5.5 Transformation isochore](#)
 - [5.6 Transformation infinitésimale](#)
 - [5.7 Transformation finie](#)
 - [5.8 Transformation adiabatique](#)
 - [5.9 Degré de liberté](#)
- [6 Pression d'un fluide](#)

[\[modifier\]](#) Système

Définition

Un **système** est une portion de l'espace, délimitée par une surface réelle ou imaginaire. Le reste est appelé *environnement extérieur*. Durant une transformation du système, il peut échanger, ou non, de la matière et/ou de l'énergie avec cet environnement.

Un système est dit **ouvert**, **fermé** ou **isolé**. Chacun de ces termes est par définition, **exclusif**.

[\[modifier\]](#) Système isolé

Un système isolé n'échange rien avec l'extérieur, ni matière, ni énergie.

Aucun système réel n'est totalement isolé, en dehors de l'Univers pris dans son ensemble, mais une bouteille thermos (un vase Dewar clos) est souvent considérée comme une bonne approximation.

[\[modifier\]](#) Système fermé

Il n'y a pas d'échange de matière mais il y a échange d'énergie sous forme de travail des forces de pression par exemple ou sous forme de chaleur.

[\[modifier\]](#) Variable d'état

Convention : on parlera d'état d'un système par simplification de langage pour dire : état d'équilibre thermodynamique d'un système.

[Modèle:Definition1](#)

[\[modifier\]](#) Équations d'état

Équations qui relient entre elles plusieurs variables d'état. Par exemple, un gaz parfait est **par définition**, un gaz avec les deux fonctions d'état suivantes:

$U(V,T) = f(T)$ (f est une fonction croissante; on dit : le gaz suit la loi de Joule) **ET** de plus : $P.V = RT$ (pour une mole ; on dit : le gaz suit la loi de Mariotte).

[\[modifier\]](#) Fonction d'état

Fonction dont les paramètres sont des variables d'état. La valeur d'une fonction d'état ne dépend donc que de l'état macroscopique du système. En conséquence, la somme algébrique de ses variations au cours d'un cycle est nulle.

[\[modifier\]](#) Variables intensives et

extensives

Les variables d'état peuvent être de deux sortes :
extensives et intensives.

Les variables **extensives** sont **proportionnelles à la quantité de matière**. Si le système S est la réunion de deux systèmes $S1$ et $S2$, les variables extensives pour S sont la somme des variables extensives pour $S1$ et $S2$. Quelques exemples sont le volume, la masse, le nombre de moles.

En revanche, les variables **intensives** sont **indépendantes de la quantité de matière**. Quelques exemples sont la masse volumique, la pression, la force, la concentration, la température.

[\[modifier\]](#) Phase

[Modèle:Definition1](#)

[\[modifier\]](#) Transformations

[\[modifier\]](#) Transformation quasistatique

(à compléter)

Pour toute variable intensive i on a :

$$i_{\text{Milieu extérieur}} = i_{\text{Système}} + \varepsilon$$

Autrement dit, pour ce type de transformation, on peut considérer le système concerné comme restant, à chaque instant, très voisin d'un état d'équilibre thermodynamique.

[\[modifier\]](#) Transformation isotherme

Transformation à température constante.

[\[modifier\]](#) Transformation monotherme

Transformation dont la température du système est la même avant la transformation qu'après; cependant, la température peut varier *pendant* la transformation.

Dit plus simplement, c'est une transformation telle que:

$$\Delta T = 0$$

mais sans avoir forcément

$$dT = 0$$

[\[modifier\]](#) Transformation isobare

Transformation à pression constante.

[\[modifier\]](#) Transformation isochore

Transformation à volume constant

[\[modifier\]](#) Transformation

infinitésimale

Transformation dont les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches.

[\[modifier\]](#) Transformation finie

[\[modifier\]](#) Transformation adiabatique

Transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

[\[modifier\]](#) Degré de liberté

Nombre de paramètres nécessaire pour décrire l'état microscopique du système.

[\[modifier\]](#) Pression d'un fluide

(à compléter) Quand un fluide est en contact avec la

surface d'un solide, il exerce des forces pressantes normales en tout point de cette surface.

Ces forces se déterminent par la relation :

$$d\vec{F} = P.dS.\vec{n}$$

Remarque : même en l'absence d'un solide immergé, il existe une pression en tout points de fluide. Tout élément de volume dV est en équilibre sous l'effet des forces qui s'exercent à sa surface et en son sein (poids du fluide).

En réalisant un bilan des forces on peut ainsi établir la **loi de statique des fluides** :

$$dP = -\rho.g.dz$$

youpi

[<< Page précédente: Introduction](#)

| [Sommaire général](#) | [Page suivante: Gaz parfait >>](#)

Thermodynamique/Gaz parfait

[<< Page précédente: Définitions](#)

| [Sommaire général](#) | [Page](#)

[suivante: Premier et second principes >>](#)

Un gaz parfait est un système constitué d'un grand nombre de particules identiques, massives, stables et sans interactions. C'est un être mathématique, un modèle, un idéal. Les gaz réels ne sont jamais parfaits mais leurs propriétés sont souvent étonnamment proches de celles des gaz parfaits, surtout s'ils sont suffisamment dilués.

On peut prouver, aussi bien avec les mécaniques classique et quantique, que l'équation d'état suivante détermine complètement les états macroscopiques d'équilibre possibles pour les gaz parfaits.

$$PV = nRT$$

avec:

P: pression en pascal

V: volume en m³

n: nombre de mole de gaz

T: température en kelvin

R: constante des gaz parfaits = 8.314 J/mol/K

Cette équation a d'abord été établie par des expériences sur les gaz réels (Boyle, Mariotte, Gay-Lussac, ...). Elle décrit très bien leur comportement sauf s'ils sont trop concentrés, parce qu'alors les interactions entre les atomes ou les molécules ne peuvent plus être négligées et les gaz commencent à ressembler à des liquides.

[<< Page précédente: Définitions](#)

| [Sommaire général](#) | [Page](#)

[suivante: Premier et second principes >>](#)

Thermodynamique/Introduction

[Sommaire général](#) | [Page suivante: Définitions >>](#)

Ce chapitre expose plusieurs définitions complémentaires de la thermodynamique. De quoi s'agit-il ?

Sections

- [1 La science de la chaleur](#)
- [2 La puissance motrice du feu](#)
 - [2.1 Qu'est-ce qu'une machine thermique ?](#)
 - [2.2 Exemples](#)
- [3 La science des grands systèmes en équilibre](#)
 - [3.1 L'équilibre statistique et la loi des grands nombres](#)
 - [3.2 La petitesse des atomes](#)
 - [3.3 Les équilibres thermiques](#)
- [4 Au-delà de l'équilibre](#)
 - [4.1 Les flux proches et l'équilibre](#)
 - [4.2 Le domaine mésoscopique](#)
 - [4.3 Les systèmes ouverts et l'auto-organisation](#)

[\[modifier\]](#) La science de la chaleur

Les notions de chaleur et de température sont les plus fondamentales de la thermodynamique. Que l'on peut

thermodynamique de la thermodynamique, que l'on peut définir comme la science de tous les phénomènes qui dépendent de la température et de ses changements.

Chacun a une connaissance intuitive de la notion de température. Un corps est chaud ou froid selon que sa température est plus ou moins élevée. Mais une définition précise est difficile. L'un des grands succès de la thermodynamique classique, au dix-neuvième siècle, a été de donner une définition de la température absolue d'un corps (celle qui est mesurée en Kelvin, zéro absolu = zéro Kelvin = -273 degrés Celsius environ).

La chaleur est encore plus difficile à définir. Une ancienne théorie, défendue notamment par Lavoisier, attribuait à la chaleur les propriétés d'un fluide un peu spécial, invisible, impondérable ou presque, le calorique, qui circulerait d'un corps à un autre. Plus un corps est chaud plus il contiendrait de calorique. Cette théorie est fautive au sens où le calorique ne peut pas être identifié à une quantité physique conservée. Mais nous verrons que la thermodynamique donne quand même un sens à la notion de quantité de chaleur échangée.

[\[modifier\]](#) La puissance motrice du feu

La thermodynamique classique peut être identifiée à la science de la puissance motrice du feu, ou force de la chaleur, conformément à son étymologie.

[\[modifier\]](#) **Qu'est-ce qu'une machine thermique ?**

Le mouvement des corps macroscopiques (les corps à notre échelle, le millimètre et plus) peut produire de la chaleur, au sens où il rend les corps plus chauds. Il suffit de frotter ses mains pour s'en rendre compte.

Inversement la chaleur peut mettre des corps macroscopiques en mouvement. Les exemples sont très nombreux. On peut les appeler des machines à feu, ou machines thermiques. Elles sont des systèmes macroscopiques qui conservent leur mouvement tant qu'une de leurs parties est suffisamment chaude. Nous verrons ultérieurement qu'il faut aussi qu'une de leurs parties soit suffisamment froide.

Sadi Carnot est à l'origine des études modernes des machines thermiques dans un mémoire fondateur, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* (1824). Le cycle de Carnot, étudié dans ce mémoire, reste le principal exemple d'étude des machines thermiques. Plutôt que puissance motrice on dit

aujourd'hui que les machines thermiques fournissent un travail et on s'interroge sur la façon d'utiliser la chaleur pour produire du travail. Ces notions seront précisées dans les prochains chapitres.

[[modifier](#)] Exemples

- Une simple bougie met en mouvement l'air qui l'entoure. Un courant ascendant est créé au-dessus de la flamme. Il est perpétuellement renouvelé par un courant d'air froid qui arrive par dessous. On peut les observer dans une pièce calme avec une plume de duvet ou en approchant une autre flamme.
- L'eau dans une casserole sur le feu se met en mouvement comme l'air au-dessus de la bougie et comme tous les fluides au-dessus de surfaces suffisamment chaudes. Si on met un couvercle, un nouveau phénomène se produit. La vapeur soulève le couvercle qui retombe ensuite pour être à nouveau soulevé, sans cesse jusqu'à épuisement du feu ou de la vapeur. On raconte que cette simple observation que l'on peut faire dans toutes les cuisines est liée à l'invention des machines à vapeur. Le mouvement du couvercle est trop petit pour être intéressant. Il s'arrête

est trop petit pour être intéressant. Il s'arrête aussitôt commencé parce que la vapeur qui le pousse s'échappe tout de suite. Mais si on met le couvercle dans un cylindre, on obtient un piston qui peut être poussé par la vapeur ou tout autre gaz sur une longue course. Les machines à vapeur et les moteurs thermiques sont très souvent construits sur le principe du piston et du cylindre mais pas toujours. Les autres solutions ne sont pas très différentes. On peut considérer que l'expérience du couvercle de la casserole est à l'origine des inventions de tous les moteurs thermiques, c'est à dire de tous les moteurs qui ne sont pas électriques ou (bio)chimiques.

- Les anciens connaissaient un exemple de turbine à vapeur, l'éolypile (ou éolipile) imaginé par Héron d'Alexandrie pour mettre en évidence la force motrice de la vapeur d'eau. Une boule de métal est mobile en rotation sur un axe. L'eau qu'elle contient est chauffée par en dessous. Deux jets de vapeur tangentiels et opposés mettent alors la boule en mouvement. Mais ce système n'a pas été amélioré avant les temps modernes pour en faire un moteur efficace. Les réacteurs des avions actuels fonctionnent en partie sur le même principe que cette ancienne

turbine.

- La puissance motrice du feu a été beaucoup plus développée pour faire des armes. La balle, l'obus ou tout autre projectile, sont poussés dans le canon par un gaz mis sous pression par l'inflammation de la poudre ou de tout autre explosif. La chaleur du gaz sous pression ne fait pas la différence entre un obus dans un canon et un piston dans un cylindre.
- Les fluides de la surface terrestre, l'atmosphère et les océans, sont mis en mouvement par la chaleur du Soleil. (Pour les océans, la gravitation joue aussi un rôle : les marées). La puissance du vent est donc une forme de la puissance motrice du feu.
- Une bouteille d'eau oubliée dans un congélateur peut exploser. Dans ce cas il faut plutôt parler de puissance motrice du froid.
- Et beaucoup d'autres.

[\[modifier\]](#) La science des grands systèmes en équilibre

Définir la thermodynamique comme la science de l'équilibre des grands systèmes est une approche à la fois très rigoureuse et très générale. C'est le principal chemin qui sera suivi dans ce livre.

[\[modifier\]](#) L'équilibre statistique et la loi des grands nombres

Si l'on jette un même dé, bien équilibré, un grand nombre de fois, on est sûr par avance que les fréquences d'apparition de chacune des faces seront proches de un sixième. Plus le nombre de lancers est grand, plus les fréquences moyennes se rapprochent parce que le dé explore également toutes les possibilités qui lui sont offertes. La même chose se produit si on verse une goutte de colorant dans un verre d'eau. Si on attend assez longtemps, le verre est devenu uniformément coloré parce que toutes les molécules ajoutées explorent également toutes les possibilités, les régions qui leur sont offertes à l'intérieur du verre.

Ces observations peuvent être généralisées.

Lorsqu'un système est très grand et lorsque parler de l'équilibre du système a un sens, on peut prédire avec certitude l'état d'équilibre statistique moyen de l'ensemble alors même que l'évolution des nombreuses particules du système est indéterminée.

nombreuses particules du système est indéterminée.

[\[modifier\]](#) La petitesse des atomes

On sait aujourd'hui que les atomes existent vraiment et qu'ils sont très petits. Autrement dit, dans chaque échantillon de matière il y a un très grand nombre d'atomes, des milliards de milliards dans un minuscule grain de sable. La physique des corps macroscopiques est donc toujours une physique des grands systèmes.

[\[modifier\]](#) Les équilibres thermiques

L'étude des équilibres thermiques a une portée immense. Toutes les formes de la matière (gaz, liquides, solides, semi-fluides,...) et tous les phénomènes physiques (mécaniques, électriques et magnétiques, optiques,...) peuvent être étudiés en raisonnant sur l'équilibre des grands systèmes. La thermodynamique, que l'on identifie alors plutôt à la physique statistique, est une des bases les plus solides sur lesquelles est édifiée notre compréhension de la matière.

[\[modifier\]](#) Au-delà de l'équilibre

Les méthodes thermodynamiques et statistiques peuvent être étendues dans plusieurs directions qui vont au-delà de l'étude des grands systèmes en

équilibre.

[\[modifier\]](#) Les flux proches et l'équilibre

[\[modifier\]](#) Le domaine mésoscopique

Domaine intermédiaire entre le microscopique et le macroscopique.

[\[modifier\]](#) Les systèmes ouverts et l'auto-organisation

[Sommaire général](#) | [Page suivante: Définitions >>](#)

Thermodynamique/Potentiel thermodynamique

[<< Page précédente: Thermochimie](#)

| [Sommaire général](#)

Sections

- [1 Potentiel thermodynamique](#)
 - [1.1 Définition](#)
 - [1.2 Énergie libre F](#)
 - [1.3 Enthalpie libre G](#)
 - [1.4 Généralisation](#)

[\[modifier\]](#) Potentiel thermodynamique

Nous avons vu que l'entropie nous permettait de prédire la nature d'une transformation à travers le second principe. Selon le signe de la variation d'entropie de l'univers (système étudié + milieu

d'entropie de l'univers (système étudié + milieu extérieur), on en déduit si la transformation est impossible ($\Delta S' < 0$), réversible ($\Delta S' = 0$) ou irréversible ($\Delta S' > 0$). Cependant, la variation d'entropie du milieu extérieur (et donc de l'univers) est souvent difficilement accessible. Nous allons chercher certaines fonctions d'état dont la variation nous renseignera sur la nature de la transformation, mais qui ne nécessitera aucune information sur le milieu extérieur.

[[modifier](#)] Définition

On appelle potentiel thermodynamique toute variable d'état dont la variation est:

- positive si la transformation considérée est impossible
- négative si la transformation considérée est irréversible
- nulle si la transformation considérée est réversible

Remarquons l'analogie avec l'énergie potentielle de pesanteur, par exemple. Un système isolé (auquel on

ne fournit pas d'énergie) ne peut que voir son énergie potentielle de pesanteur stagner (un livre posé sur une table) ou baisser (un livre qui tombe de cette table). Le livre ne peut pas spontanément gagner de l'énergie potentielle de pesanteur, pour cela, un opérateur doit fournir un certain travail (remettre le livre tombé sur la table).

[\[modifier\]](#) Énergie libre F

Considérons un système σ (à la température T) échangeant un travail W et de la chaleur Q avec le milieu extérieur σ_1 (à la température constante T_1 - rappelons que l'on considère le reste de l'univers comme étant suffisamment vaste pour pouvoir échanger une quantité arbitraire de ses variables intensives sans que ses variables d'extensité en soient affectées). Écrivons les deux premiers principes:

$$\begin{aligned}\Delta U &= W + Q \\ \Delta S' &= \Delta S_{\sigma} + \Delta S_{\sigma_1}\end{aligned}$$

Or, σ_1 reçoit une quantité de chaleur $-Q$ à la température constante T_1 . On a donc:

$$\Delta S_{\sigma_1} = \frac{-Q}{T_1}$$

$$\overleftrightarrow{\sigma}_1 = T_1$$

D'où

$$Q = T_1(\Delta S_\sigma - \Delta S')$$
$$\Delta U - T_1\Delta S_\sigma = W - T_1\Delta S'$$

Par la suite (et dans les parties suivantes de ce chapitre), on se placera dans le cas où σ est constamment en équilibre thermique avec σ_1 , c'est à dire T constant avec $T = T_1$. On a alors, en posant $F = U - TS$:

$$\Delta F = W - T\Delta S'$$

F est appelée énergie libre. Lorsqu'aucun travail n'est échangé avec le milieu extérieur, $W = 0$ et F est un potentiel thermodynamique (ΔF étant de signe opposé à $\Delta S'$). De plus, si on sait que la transformation est réversible, la variation d'énergie libre est égale au travail des forces échangées avec l'extérieur.

[\[modifier\]](#) **Enthalpie libre G**

Note: pour une définition de l'enthalpie H , voir [Thermochimie](#). Repartons de la relation (toujours avec

T T \

$$I = I_1)$$

$$\Delta U - T\Delta S_\sigma = W - T\Delta S'$$

Et séparons le travail entre travail des forces de pression ($-P.dV$) et autres forces de travail (W_j). Si P est constant, on a alors:

$$\Delta U - T\Delta S_\sigma + P\delta V = W_j - T\Delta S'$$

En définissant l'enthalpie libre $G = U - TS + PV = F + PV = H - TS$, on a à T et P constants:

$$\Delta G = W_j - T\Delta S'$$

Ainsi, à T et P constants avec aucun échange de travail autre que celui lié aux forces de pressions (et aux échanges de chaleur), c'est à dire W_j G est une fonction potentiel thermodynamique. De plus, si on sait la transformation réversible, alors la variation d'enthalpie libre est égale aux travaux des forces autres que la pression.

[\[modifier\]](#) Généralisation

De la même manière, pour un système échangeant énergie électrique et pression, on peut montrer que la fonction $F + PV - Eq$ (E potentiel électrique, q charge

électrique) est un potentiel thermodynamique à P, T et E constants si aucune autre forme d'énergie n'est échangée. Il est très simple de généraliser ainsi à tout type d'énergie - vous pouvez le faire comme exercice, si vous le désirez ;)

[<< Page précédente: Thermochimie](#)

| [Sommaire général](#)

Thermodynamique/Premier et second principes

[<< Page précédente: Gaz parfait](#)

| [Sommaire général](#) | [Page](#)

[suivante: Machines thermiques >>](#)

Sections

- [1 Premier principe](#)
 - [1.1 Énergie interne](#)
 - [1.2 Énoncé du premier principe](#)
 - [1.3 Les différentes formes d'énergie](#)
- [2 Second principe](#)

[\[modifier\]](#) Premier principe

Le premier principe est la loi de conservation de l'énergie.

[\[modifier\]](#) Énergie interne

[\[modifier\]](#) Énergie interne

L'énergie interne est une fonction ou variable d'état notée U . Elle peut être définie comme la somme de toutes les énergies cinétiques et d'interaction des constituants microscopiques du système.

[\[modifier\]](#) Énoncé du premier principe

Définition

Au cours d'une transformation quelconque d'un système, la variation de l'énergie interne U est égale à l'énergie reçue par le système. Ce principe se décrit par la formule :

$$\Delta U = W + Q$$

ou encore sous forme différentielle :

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

où :

- **W** est le travail reçu par le système. Il s'agit de l'énergie reçue par le système sous toute forme autre que calorifique,
- **Q** est la quantité de chaleur reçue par le système. Il s'agit de l'énergie traduisant l'agitation microscopique des atomes ou molécules. Elle peut être échangée par trois processus :
 - [conduction](#),
 - [convection](#),

- [rayonnement](#).

Q et **W** sont comptés selon la convention "du banquier": lorsque le système *reçoit* de l'énergie ou de la chaleur, cette dernière est comptée positivement. A l'inverse, lorsque le système cède de la chaleur ou de l'énergie, cette dernière est comptée négativement. On peut noter que lorsqu'un système A reçoit (resp. cède) de l'énergie à un système B, du point de vue du système B, les signes sont inversés, car B cède (resp. reçoit) de l'énergie à A. C'est une erreur fréquente de calculer l'énergie échangée par un système A avec un système B en prenant pour référence A, puis introduire l'énergie ainsi calculée dans une équation prenant pour référence B en oubliant d'inverser les signes.

Remarque: en fait, il faudrait écrire $\Delta(U + E_c + E_p) = W + Q$. Cependant, on considère en général que le laboratoire dans lequel sont effectuées les expériences possède une énergie cinétique et une énergie potentielle constantes.

[\[modifier\]](#) Les différentes formes

d'énergie

Vous pouvez remarquer que le terme **W** est très vague, et c'est le cas. **W** peut s'utiliser pour toutes les formes d'énergie, sauf la chaleur (en fait, on pourrait même l'utiliser pour la chaleur, mais historiquement les deux notions étaient considérées comme distinctes. De plus, la chaleur a un comportement "étrange" par rapport aux autres formes d'énergie, ce qui fait qu'on conserve ce caractère "exceptionnel").

Tous les échanges d'énergie font intervenir deux types de grandeur: une variable extensive notée X_i , et une variable intensive notée x_i (voir [Définitions](#)). Pour calculer l'énergie échangée W_i (on dit aussi "le travail", notion inspirée de la mécanique), il suffit d'intégrer l'expression du travail élémentaire $\delta W_i = X_i . dx_i$.

Voici les différentes formes d'énergie, la variable intensive et extensive associée, ainsi que le travail élémentaire :

Forme d'énergie	Variable intensive	Variable extensive	Travail élémentaire
Mécanique	Force F	Déplacement l	F.dl (1)
	Pression P	Volume V	-P.dV
	Moment M	Angle θ	$M . d\theta$

Electrique	Potentiel V	Charge q	V.dq
Magnétique	Champ magnétique B	Moment magnétique m	B.dm (1)

(1): En général, ces relations sont vectorielles

[\[modifier\]](#) Second principe

Le second principe introduit la notion d'entropie.

Depuis Boltzmann, l'entropie peut être définie par le logarithme du nombre d'états microscopiques accessibles à l'équilibre. Accessible veut dire ici que les contraintes extérieures laissent au système la liberté d'explorer d'une façon aléatoire, désordonnée, ces états microscopiques.

$$S = k \ln \Omega$$

C'est l'équation de Boltzmann. Ω est le nombre d'états microscopiques caractéristique de l'équilibre d'un système isolé.

La thermodynamique classique introduit l'entropie comme une fonction d'état à partir de la notion de réversibilité d'une transformation. En effet, certaines

transformations ne peuvent se faire que dans un sens. Par exemple, lorsque vous versez un liquide coloré miscible dans l'eau, vous voyez alors la coloration se diluer uniformément dans tout le récipient, mais personne n'a jamais vu l'inverse se produire.

[Modèle:Definition1](#)

Remarques:

- L'entropie est définie à partir de sa différentielle, donc à une constante additive près. Cependant, on ne s'intéresse qu'aux variations d'entropie, donc cela n'est pas très important. Le troisième principe, ou principe de Nernst, dit que l'entropie d'un cristal parfait porté à la température de 0K est nulle.
- En remarquant que $\delta Q = T.dS$, on arrive à une autre définition de l'entropie: il s'agit de la variable extensive liée à l'énergie calorifique.

[<< Page précédente: Gaz parfait](#)

| [Sommaire général](#) | [Page](#)

[suivante: Machines thermiques >>](#)

Thermodynamique/Thermochimie

[<< Page précédente: Machines thermiques](#) | [Sommaire général](#) | [Page suivante: Potentiel thermodynamique >>](#)

Sections

- [1 Définitions préliminaires](#)
 - [1.1 Enthalpie](#)
 - [1.2 Coefficients calorimétriques](#)
 - [1.3 Cas des gaz parfaits](#)
- [2 Définitions](#)
 - [2.1 Système chimique, réaction chimique](#)
 - [2.2 Chaleur de réaction](#)
 - [2.3 Etat standard de référence, enthalpie molaire standard](#)
 - [2.4 Enthalpie standard molaire](#)
- [3 Enthalpies de réaction](#)
- [4 Loi de Kirchhoff](#)
 - [4.1 Exemple](#)

[\[modifier\]](#) Définitions préliminaires

[\[modifier\]](#) Enthalpie

On définit l'enthalpie H par:

$$H = U + PV$$

U, P et V étant des variables d'état, H est également une fonction d'état.

Considérons une transformation isobare de l'état A à l'état B, où la seule forme d'énergie non calorifique échangée est le travail de pression. On a donc:

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = P(V_A - V_B)$$

Ainsi, en remarquant que $P_B = P_A$,

$$Q = \Delta U - W = U_B - U_A + P.V_B - P.V_A = U_B + P.V_B - (U_A + P.V_A) = H_B - H_A = \Delta H$$

[\[modifier\]](#) Coefficients calorimétriques

Considérons un système pouvant être défini par les trois variables d'état P, V et T, reliées entre elles par une fonction $f(P, V, T) = 0$. On peut alors exprimer toute variable d'état du fluide par deux de ces variables.

On se place dans le cas d'une transformation réversible.

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} .dT + \frac{\partial U}{\partial V} .dV = \delta Q_{rev} - P.dV \quad \text{d'où}$$

$$\delta Q_{rev} = dU + P.dV = \frac{\partial U}{\partial T} .dT + \left(P + \frac{\partial U}{\partial V} \right) .dV$$

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} .dT + \frac{\partial H}{\partial P} .dP = dU + P.dV + V.dP = \delta Q_{rev} - P.dV + P.dV + V.dP$$

$$\delta Q_{rev} = \frac{\partial H}{\partial T} .dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V \right) .dP$$

On pose alors:

- $c_v = \frac{\partial U}{\partial T}$
- $c_p = \frac{\partial H}{\partial T}$
- $l = \frac{\partial U}{\partial V} + P$
- $h = \frac{\partial H}{\partial P} - V$

Ce sont les coefficients calorimétriques du système.

On peut les trouver dans des ouvrages de références pour la plupart des liquides et des gazs.

On trouve donc:

- $\delta Q_{rev} = c_p \cdot dT + h \cdot dP$
- $\delta Q_{rev} = c_v \cdot dT + l \cdot dV$

[\[modifier\]](#) Cas des gaz parfaits

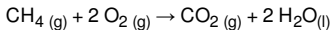
On a:

- $c_p - c_v = nR$
- $l = P$
- $h = -V$

[\[modifier\]](#) Définitions

[\[modifier\]](#) Système chimique, réaction chimique

Un système chimique est un système thermodynamique dans lequel peut avoir lieu une réaction chimique. Une réaction chimique consiste en une modification des liaisons interatomiques de constituants (réactifs) qui disparaissent pour en former d'autres (produits). La rupture d'une liaison est endothermique, c'est à dire qu'elle nécessite de l'énergie. La création d'une liaison est exothermique, c'est à dire qu'elle fournit de l'énergie. On écrit la réaction chimique sous la forme d'une équation bilan ou apparaissent les réactifs (à gauche), les produits (à droite), les coefficients stoechiométriques associés aux molécules ainsi que l'état physique des constituants. Par exemple, la combustion du méthane dans les CSTP (Conditions Standard de Température et de Pression) s'écrit:



[\[modifier\]](#) Chaleur de réaction

La chaleur de réaction Q est la chaleur échangée par le système chimique avec le milieu extérieur

le système chimique avec le milieu extérieur.

Si $Q > 0$, alors le milieu extérieur a fourni de la chaleur au système chimique. La réaction est dite endothermique.

Si $Q < 0$, alors le milieu extérieur a reçu de la chaleur du système chimique. La réaction est dite exothermique.

Si $Q = 0$, alors la réaction est dite athermique ou adiabatique: il n'y a pas eu d'échange de chaleur.

Si les seuls échanges d'énergie sont thermiques et mécaniques:

$Q = \Delta_r U$ pour une transformation isochore
(volume constant)

$Q = \Delta_r H$ pour une transformation isobare
(pression constante)

[\[modifier\]](#) Etat standard de référence, enthalpie molaire standard

Les états standards d'un constituant sont des états choisis conventionnellement. Ils correspondent à une pression, dite standard (notée p^0 , valant 1 bar ou 10^5 Pa). L'état standard dépendant de la température, il est nécessaire de préciser cette dernière. Pour un constituant gazeux, son état standard est l'état du gaz parfait à la température T et sous la pression standard.

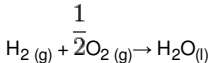
Un corps simple est un constituant à partir duquel on

peut former tous les édifices chimiques. L'état standard de référence d'un élément à la température T est en général l'état standard du corps le plus simple. Par exemple, l'élément simple oxygène peut se présenter sous deux formes à 298K (25 °C), le dioxygène ($O_2(g)$) ou l'ozone ($O_3(g)$). L'état le plus stable étant le dioxygène, ce dernier est l'état standard de référence pour l'oxygène à 298K.

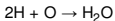
On note l'enthalpie d'un corps dans l'état standard à la température T H_T^0 , l'énergie interne d'un corps dans l'état standard à la température T U_T^0 .

[\[modifier\]](#) Enthalpie standard molaire

On définit l'enthalpie standard molaire de formation à la température T d'un corps comme étant la variation d'enthalpie lors de la réaction de formation, supposée monotherme, de ce corps à la température T à partir des corps simples le constituant. Par exemple, l'enthalpie standard molaire de formation de l'eau à 298K $\Delta_f \overline{H}_{298}^0(H_2O)$ est la variation d'enthalpie du système lors de la réaction:

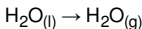


Notez que l'état standard de référence de l'hydrogène à 298K étant le dihydrogène (gazeux) et que l'état standard de référence de l'oxygène à 298K étant le dioxygène (gazeux), ce sont ces corps simples que l'on utilise dans la réaction. La réaction suivante **n'est pas la réaction de formation de l'eau**:



Etant donné que l'on en fait que former des liaisons sans en détruire, l'enthalpie standard molaire de formation est négative (en général, la réaction est exothermique).

De même, on définit l'enthalpie standard molaire de vaporisation comme étant la variation d'entropie d'une mole de corps pur passant de l'état liquide à l'état vapeur. Par exemple $\Delta_{vap}\overline{H}_{373}^0(\text{H}_2\text{O})$ correspond à la variation d'enthalpie de la réaction:



L'enthalpie standard molaire de fusion $\Delta_{fus}\overline{H}_T^0$ correspond de la même manière le passage de l'état solide à l'état liquide, et l'enthalpie standard molaire de sublimation $\Delta_{sub}\overline{H}_T^0$ de l'état solide à l'état gazeux.

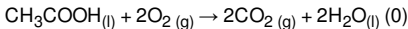
La fusion, la vaporisation et la sublimation impliquent toujours la rupture de liaisons, et sont donc endothermiques.

Toutes ces enthalpies peuvent être trouvées dans des tables thermodynamiques.

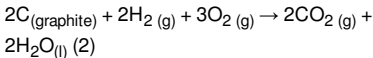
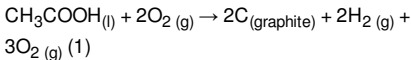
[\[modifier\]](#) Enthalpies de réaction

Il est très simple de calculer la variation d'enthalpie

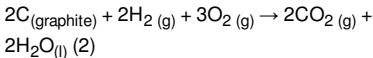
Il est très simple de calculer la variation d'enthalpie d'une réaction quelconque. Considérons la réaction suivante, se déroulant sous la pression standard et à la température 298K:



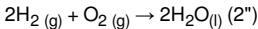
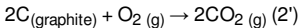
On peut en fait voir cette réaction comme la composition de deux réactions (1) et (2)



Ce qui s'écrit encore:



On peut, de plus, décomposer (2) en deux réactions (2') et (2'')



On peut donc voir (0) comme étant la succession de (1) puis (2')+(2''). Comme l'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi, on peut écrire:

$$\Delta_r \bar{H}_{298}^0(0) = \Delta_r \bar{H}_{298}^0(1) + \Delta_r \bar{H}_{298}^0(2) = \Delta_r \bar{H}_{298}^0(1) + \Delta_r \bar{H}_{298}^0(2') + \Delta_r \bar{H}_{298}^0(2'')$$

Or, on peut remarquer que (1) est l'exact opposé de la réaction de formation de CH_3COOH , (2') la formation de deux moles de CO_2 et (2'') la formation de deux

de deux moles de CO_2 et (2) , la formation de deux moles de H_2O . On a donc:

$$\begin{aligned}\Delta_r \bar{H}_{298}^0(1) &= -\Delta_f \bar{H}_{298}^0(\text{CH}_3\text{COOH}) \\ \Delta_r \bar{H}_{298}^0(2') &= \Delta_f \bar{H}_{298}^0(2\text{CO}_2) = 2\Delta_f \bar{H}_{298}^0(\text{CO}_2) \\ \Delta_r \bar{H}_{298}^0(2'') &= \Delta_f \bar{H}_{298}^0(2\text{H}_2\text{O}) = 2\Delta_f \bar{H}_{298}^0(\text{H}_2\text{O})\end{aligned}$$

On en déduit finalement que

$$\Delta_r \bar{H}_{298}^0 = -\Delta_f \bar{H}_{298}^0(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2\Delta_f \bar{H}_{298}^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_f \bar{H}_{298}^0(\text{H}_2\text{O})$$

De manière générale, on peut écrire:

$$\Delta_r \bar{H}_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f \bar{H}_T^0(A_i), \text{ où:}$$

$\Delta_f \bar{H}_T^0(A_i)$ est l'enthalpie standard molaire de formation du composé A_i à la température T;

ν_i est le coefficient stoechiométrique du composé A_i , négatif dans le cas d'un réactifs, positif dans le cas d'un produit.

[\[modifier\]](#) Loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff permet de calculer l'enthalpie standard de réaction à la température T_1 , connaissant l'enthalpie standard de réaction à la température T.

Pour cela, on dit que l'enthalpie de réaction à la température T_1 est équivalente selon deux chemins différents (car l'enthalpie est une fonction d'état):

- Le chemin direct
- Porter les réactifs à la température T, effectuer la réaction puis porter les produits à la température

reaction, puis porter les produits a la temperature T_1

Petits rappels:

- Pour une transformation isochore $dV = 0$, d'où $\delta Q = c_v dT + l dP = c_v dT$
- Pour une transformation isobare $dP = 0$, d'où $\delta Q = c_p dT + h dP = c_p dT$

Avec $c_v = \frac{\partial U}{\partial T}$ et $c_p = \frac{\partial H}{\partial T}$

On se place dans le cas d'une transformation isobare.

On a alors:

$$dH = \delta Q = c_p dT$$

Alors l'enthalpie pour porter les réactifs de T_1 à T vaut:

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^T c_p(\text{reactifs}) dT$$

Et l'enthalpie pour porter les produits de T à T_1 vaut:

$$\Delta H_1 = \int_T^{T_1} c_p(\text{produits}) dT$$

On a donc:

$$\Delta_r H_{T_1}^0 = \Delta_r H_T^0 + \int_T^{T_1} (c_p(\text{produits}) - c_p(\text{reactifs})) dT$$

Avec:

$$c_p(\text{reactifs}) = \sum_{\text{reactifs}} \nu_i \overline{c_{p_i}}$$

$$c_p(\text{produits}) = \sum_{\text{produits}} \nu_i \overline{c_{p_i}}$$

Dans le cas d'une transformation isochore, on a en fait:

$$dU = \delta Q = c_v dT$$

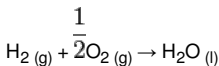
La loi de Kirchoff portera alors sur l'énergie interne:

$$\Delta_r U_{T_1}^0 = \Delta_r U_T^0 + \int_T^{T_1} (c_v(\text{produits}) - c_v(\text{reactifs})) dT$$

Notez que c_p et c_v peuvent dépendre de la température.

[\[modifier\]](#) Exemple

La réaction de formation de l'eau liquide, de 0°C (273K) à 100°C (373 K) s'écrit:



Dans les tables thermodynamiques, on trouve généralement l'enthalpie standard molaire de formation de l'eau liquide à 298K (25°C). Si on veut calculer l'enthalpie standard molaire de formation à 350K, la loi de Kirchoff nous dit que dans le cas d'une transformation isobare:

$$\Delta_f H_{350}^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^{350} (c_p(\text{H}_2\text{O}) - c_p(\text{H}_2) - \frac{1}{2}c_p(\text{O}_2)) dT$$

[<< Page précédente: Machines thermiques](#) | [Sommaire général](#) | [Page suivante: Potentiel thermodynamique >>](#)

Article Sources and Contributors

Thermodynamique *Source:*

<http://fr.wikibooks.org/w/index.php?oldid=347034>

Contributors: Anarchimede, Guerin sylvie, Guillaumito, Jean-Jacques MILAN, Ludo29, Marc, RM77, Sloonz, Soria Tebib, Tavernier, Thierry Dugnolle, Wikimi-dhiann, 60 anonymous edits

Thermodynamique/Définitions *Source:*

<http://fr.wikibooks.org/w/index.php?oldid=400483>

Contributors: Ludo29, Marc, RM77, Savant-fou, Sloonz, Tavernier, Tizeff, 6 anonymous edits

Thermodynamique/Gaz parfait *Source:*

<http://fr.wikibooks.org/w/index.php?oldid=119992>

Contributors: Ludo29, RM77, Sloonz, Tavernier

Thermodynamique/Introduction *Source:*

<http://fr.wikibooks.org/w/index.php?oldid=157563>

Contributors: Jmfalisse, Ludo29, RM77, Sloonz, Tavernier, 1 anonymous edits

Thermodynamique/Potentiel

thermodynamique *Source:*

<http://fr.wikibooks.org/w/index.php?oldid=119988>

Contributors: Ludo29, RM77, Sloonz, Tavernier

Thermodynamique/Premier et second

principes *Source:*

<http://fr.wikibooks.org/w/index.php?oldid=400482>

Contributors: Ludo29, Pso, RM77, Savant-fou, Sloonz, Tavernier, 8 anonymous edits

Thermodynamique/Thermochimie *Source:*

<http://fr.wikibooks.org/w/index.php?oldid=227899>

Contributors: Ludo29, RM77, Sloonz, Tavernier, 12 anonymous edits

Image Sources, Licenses and Contributors