

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche**  
**Scientifique**  
**Université Ahmed Draia Adrar**



# **POLYCOPIE DE COURS SUR LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE**

Présenté Par :

Dr . SAKMECHE Mounir

**Année Universitaire 2023-2024**

"La THERMODYNAMIQUE" a dit un des spécialistes les plus éminents de ce domaine, William Francis GIAUQUE (prix Nobel 1949), n'est pas difficile, à condition de savoir ce dont on parle". Elle la conséquence des faits d'expérience pédagogique que l'exposé de la thermodynamique, aussi bien que sa pratique, exige clarté et rigueur.

Ma petite expérience dans l'enseignement de cette discipline, qui en apparence facile, mais très appréhendée par les étudiants, m'a conduite à m'intéresser de plus près à son enseignement. Ainsi, ce modeste manuel de thermodynamique, regroupant l'essentiel du cours et exercices corrigés, est destiné aux étudiants de 1re année de tronc commun LMD/ST, SM et SNV. Les trois premiers chapitres introduisent les définitions couramment utilisées. La thermodynamique est la science dont le but premier est de décrire les états d'équilibre d'un système macroscopique. Elle repose sur deux notions, l'énergie et l'entropie, introduites à l'aide de deux principes qui sont des affirmations déduites de l'expérience.

Les chapitres suivants développent les deux premiers principes de la thermodynamique pour les systèmes fermés. Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie. En particulier, je me suis largement inspiré du polycopié du professeur R. Houdart, ainsi que des nombreux documents accessibles en ligne (Bibliographie).

## Table de matière

1. Thermométrie
  - 1.1 Notion de température
  - 1.2 Phénomènes accompagnant la variation de température :
  - 1.3 Choix de la grandeur physique caractéristique de la température :
  - 1.4 Notion d'équilibre thermique
  - 1.5 Echelles thermométriques linéaires
    - 1.5.1 Echelle Celsius, approche historique
    - 1.5.2 Echelle de Fahrenheit
    - 1.5.3 Echelle absolue
  - 1.6 Autres thermomètres à dilatation de liquide
  - 1.7 Thermomètre Presque idéal
  - 1.8 Notion de gaz parfait : définition
  - 1.9 Equation d'un gaz parfait pour n moles :
  - 1.10 Autres thermomètres
  - 1.11 Thermistances
  - 1.12 Thermocouples : Effet Seebeck
  - 1.13 Applications industrielles
  - 1.14 Pyromètres optiques
- 2 Notion de dilatation de la matière
  - 2.1 Dilatation des solides
  - 2.2 Coefficient de dilatation linéaire
  - 2.3 Dilatation cubique
  - 2.4 Relation entre le coefficient de dilatation cubique  $k$  et le coefficient de dilatation Linéaire  $\lambda$
  - 2.5 Variation de la masse volumique
  - 2.6 Dilatation des liquides
  - 2.7 Coefficient de dilatation absolue

- 2.8 Coefficient de dilatation apparente d'un liquide
- 2.9 Dilatation de l'eau
- 2.10 Dilatation des gaz
- 2.11 Dilatation à pression constante
- 2.12 Dilatation à volume constant
- 3 Notion de quantité de chaleur
- 3.1 La quantité de chaleur : grandeur mesurable
- 3.2 Unités de quantités de chaleur
- 3.3 Equivalence travail - chaleur
- 3.4 Principes fondamentaux de la calorimétrie
- 3.5 Chaleur massique
- 3.6 Chaleur massique des solides
- 3.7 Influence de la température
- 3.8 Chaleur massique des liquides
- 3.9 Chaleur massique d'un gaz
- 3.10 Gaz parfaits
- 3.11 Gaz réels
- 3.12 Chaleur latente de changement d'état
- 3.13 Capacité calorifique
- 4 Notions générales sur la thermodynamique
- 4.1 Rappel chronologique
- 4.2 Principes de la thermodynamique classique :
- 4.3 Définitions :
- 4.4 Propriétés des parois d'un système
- 4.5 Variables thermodynamiques
- 4.6 Variables indépendantes
- 4.7 Etat d'équilibre
- 4.8 Transformations ou processus thermodynamiques
- 4.9 Classification des transformations
- 4.10 Transformation ouverte réversible

- 4.11 Notion de pression : définition
- 4.12 Travail des forces de pression
- 4.13 Calcul du travail élémentaire des forces de pression
- 4.14 Diagramme de Clapeyron
- 4.15 Transformation isotherme
- 4.16 Transformation isobare
- 4.17 Transformation isochore
- 4.18 Transformation adiabatique
- 5 Le premier principe de thermodynamique
  - 5.1 Systèmes fermés
  - 5.2 Principe de l'état initial et de l'état final
  - 5.3 Energie interne : définition
  - 5.4 Applications du premier principe
  - 5.5 Fonction enthalpie
- 6 Propriétés énergétiques de gaz parfaits
  - 6.1 Lois fondamentales des gaz parfaits
  - 6.2 Lois de Gay-Lussac et Charles
  - 6.3 Equation des gaz parfaits
  - 6.4 Volume molaire normal d'un gaz parfait
  - 6.5 Densité d'un gaz par rapport a` un autre
  - 6.6 Expérience caractérisant les gaz parfaits
  - 6.7 Expression de la variation d'énergie interne pour une transformation quelconque
  - 6.8 Expression de la variation d'enthalpie pour une transformation quelconque.
  - 6.9 Relation de Robert Mayer
  - 6.10 Bilan des grandeurs énergétiques pour les différentes transformations
  - 6.11 Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique
  - 6.12 Transformations polytropiques
  - 6.13 Calcul de la quantité de chaleur échangée dans le cas d'une transformation polytropique
  - 6.14 Mélange de gaz parfaits

- 6.15 Equation d'état d'un mélange de gaz parfaits
- 7 Le second principe
  - 7.1 Enoncés du second principe
  - 7.2 Cycle monotherme réversible
  - 7.3 Cycle monotherme irréversible
  - 7.4 Cycle ditherme
  - 7.5 Bilan des échanges de chaleur
  - 7.6 Classification des machines thermiques
  - 7.7 Expression des rendements
  - 7.8 Théorème de Carnot
  - 7.9 Inégalité de Clausius
  - 7.10 Expression mathématique du deuxième principe
  - 7.11 Expression mathématique du deuxième principe : conclusion .
  - 7.12 Diagramme entropique
  - 7.13 Exemples de calcul de la variation d'entropie
  - 7.14 Calcul de la variation d'entropie d'un système avec source
  - 7.15 Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (T, V )
  - 7.16 Entropie d'un gaz parfait en fonction des variables (P, T) ,(P,V )
  - 7.17 Calcul de la variation d'entropie totale appliquée au cycle de Carnot
- 8 Propriétés des corps purs
  - 8.1 Surface d'état :
  - 8.2 Pression de vapeur saturante
  - 8.3 Caractéristiques du point critique
  - 8.4 Approximation algébrique de la pression de vapeur saturante en fonction de la température
  - 8.5 Chaleur latente de vaporisation : LV
  - 8.6 Formule de Rankine
  - 8.7 Retards `a la vaporisation et a` la liquéfaction
  - 8.8 Définition de l'état d'un mélange
  - 8.9 Chauffage à volume constant : tubes de Natterer
  - 8.10 Entropie d'une vapeur saturée

## 8.11 Détente adiabatique d'une vapeur saturée ou surchauffée

### Table des figures

- 1.1 Dilatation d'un liquide
- 2.1 Dilatation linéaire
- 2.2 Dilatation linéaire
- 2.3 Dilatation linéaire
- 2.4 Volume massique de l'eau de 0 à 100 °C
- 2.5 Volume massique de l'eau de 0 à 10 °C
- 3.1 Dilatation linéaire
- 3.2 Chaleur massique du cuivre en fonction de la température
- 3.3 Echauffement d'un gaz à volume variable
- 3.4 Echauffement d'un gaz à volume variable
- 4.1 Transformation ouverte
- 4.2 Transformation fermée
- 4.3 Transformation irréversible
- 4.4 Transformation réversible
- 5.1 Principe de l'état initial et de l'état final
- 6.1 Dilatation isochore et isobare des gaz parfaits
- 6.2 relation entre  $\alpha$  et  $\beta$
- 6.3 Expérience de Joule - Gay-Lussac (1845)
- 7.1 Cycle de Carnot
- 7.2 Principe de l'état initial et de l'état final
- 7.3 Transformation non cyclique irréversible
- 7.4 Diagramme entropique
- 7.5 Cycle de Carnot : diagramme entropique
- 7.6 log du barycentre et barycentre des log

# Chapitre 1

## L'objectif du chapitre :

Ce chapitre est conçu pour que l'étudiant connaisse la définition sur la thermodynamique chimique est l'application de la thermodynamique (classique ou phénoménologique) à la chimie.

La thermodynamique classique repose sur les principes de la thermodynamique, principalement les premier et deuxième principes, même si la thermodynamique comporte quatre principes : le principe zéro, le premier, le second et le troisième.

C'est en 1865 que Clausius énonce les deux principes universels :

- **Die Energie der Welt ist konstant** - L'énergie de l'univers est constante, ou premier principe.
- **Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu** - L'entropie de l'univers tend vers un maximum, ou second principe.

Appliqués à la chimie, ces deux principes permettent de justifier de nombreux phénomènes et donnent à l'étude des énergies de réactions et des déplacements d'équilibres une logique "quasi" mathématique.

De même qu'en physique, il existe aussi la thermodynamique statistique chimique qui étudie le comportement global des systèmes.

La thermodynamique est la science qui étudie et décrit le comportement de la matière contenue dans des systèmes, en fonction de la température  $T$ , des énergies (chaleur  $Q$ , travail  $W$ ...) et de l'entropie  $S$ . Par conséquent, la thermodynamique :

- Étudie l'évolution ou les transformations des systèmes en prenant en considération les variations d'état de ces systèmes, lors des échanges énergétiques entre le milieu extérieur et le milieu intérieur appelé système.
- Repose sur 2 notions de base importantes, l'énergie interne ( $U$ ) et l'entropie ( $S$ ) qui doivent impérativement vérifier deux principes primordiaux :
  - L'énergie interne se conserve au cours de transformations (c'est le premier principe de conservation de l'énergie)
  - L'entropie ne peut qu'augmenter (c'est le second principe d'évolution)

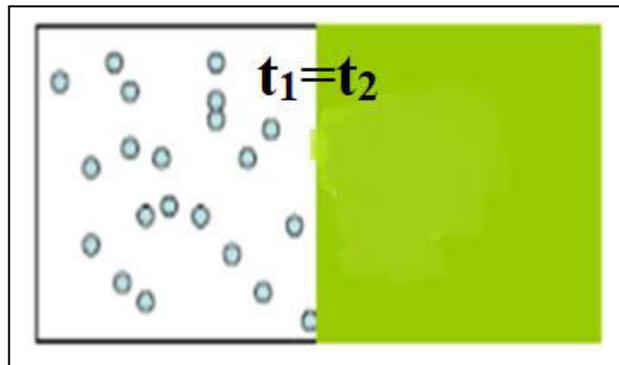
Le but de la thermodynamique est d'étudier le fonctionnement et les bilans énergétiques des machines thermiques et aussi les échanges ou transferts de chaleur au sein même d'un système ou entre deux systèmes.

Dans les machines thermiques on assiste à une conversion d'énergie d'une forme en une autre  
(*chaleur  $\rightleftharpoons$  travail*)

Dans les échanges de chaleur, il y a transfert de chaleur par suite d'une différence de température entre sources froides et sources chaudes

## 1. Thermométrie

### 1.1. Notion de température



#### Récipients contenant 2 gaz en équilibre thermique

La notion de température provient essentiellement de la sensation de chaud ou de froid que nous ressentons lorsque nous touchons un objet. Etant donné que cette sensation ne peut pas rendre compte avec précision de cette notion de température et dans le but de la rendre accessible, évaluable et mesurable, nous ferons appel aux phénomènes physiques externes qui accompagnent les variations de température : au toucher, une même eau tiède nous paraît froide ou chaude suivant que nous avons notre la main préalablement plus chaude ou plus froide. De même, un objet métallique plongé dans une glacière produit au contact une impression de froid plus vive qu'un morceau de bois placé dans la même glacière. On peut donc associer à chaque corps un paramètre  $t$  qui est égal pour deux corps en équilibre thermique et est appelé température.

D'après les notions de la thermodynamique statistique, la température influence d'une manière proportionnelle le degré d'agitation moléculaire de la matière.

La température est mesurée indirectement par son effet sur un système thermodynamique donné (dilatation, effet thermoélectrique).

Plusieurs échelles sont utilisées pour mesurer la température : principalement : °C, °F, K.

En plus de ces trois principes, la thermodynamique postule encore un autre principe très important, à savoir :

➤ Le principe 0 ou principe de l'équilibre thermique selon lequel :

**" Si deux corps sont en équilibre thermique avec un troisième corps, alors ils sont en équilibre thermique entre eux "**

**Corollaire :** " Deux corps ou objets en équilibre thermique ont la même température "

Ce corollaire permet de définir un thermomètre de référence vérifiant la relation suivante :

$$y = xt + x_0 \quad \text{Eq.1.1}$$

Où les constantes  $x$  et  $x_0$  sont données par rapport à des points fixes.

Ainsi, On adopte d'une manière conventionnelle les repères suivants :

✓ 0 degré pour la température de la glace pure fondante sous la pression atmosphérique de 101325 pascals (soit 760 mmHg) en un lieu où l'accélération de la pesanteur est de  $9,80665\text{m/s}^2$ .

✓ 100 degrés : température de la vapeur d'eau distillée bouillante dans les mêmes conditions.

On divise l'intervalle 0–100 de la tige cylindrique en 100 parties égales et prolonge la graduation de part et d'autre. On a ainsi un thermomètre.

## **1 1.1.a. Echelle de mesure des températures**

### **1.1 a.1. Echelles centigrade de température :**

On définit une échelle centigrade de température par une relation linéaire pour des raisons de commodité. L'échelle centésimale linéaire est définie par la fonction thermométrique :

$$t = a*x + b \quad \text{Eq.1.2}$$

Où  $a$  et  $b$  sont deux points fixes choisis arbitrairement c'est-à-dire 0 et 100.

### **1.1.a.2. Echelle absolue du gaz parfait :**

L'échelle absolue du gaz parfait  $T$  est définie à partir de l'échelle centigrade du gaz parfait  $t$  par la relation :

$$T = t + 273,15 \quad \text{Eq.1.3}$$

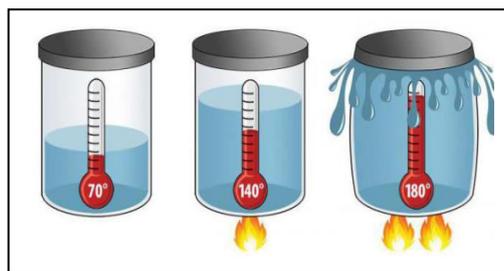
T est appelée température thermodynamique notée K (de Lord Kelvin).

## 1.2 Phénomènes accompagnant la variation de température :

Il existe de nombreux phénomènes physiques qui découlent de la variation de la température.

- Exemple 1 : si on chauffe un fil métallique (comme le tungstène), sa température s'élève et nous constatons des variations dans ses propriétés physiques :
  - ✓ Le fil se dilate et sa longueur augmente ;
  - ✓ La résistance électrique varie ;
  - ✓ Un rayonnement croissant est émis par le fil.
- Exemple 2 : Considérons maintenant une ampoule de verre contenant un liquide coloré rouge. Plongeons cette ampoule dans l'eau en la chauffant. La température de l'ampoule s'élève et le niveau du liquide rouge monte dans l'ampoule. Nous pouvons repérer la hauteur du liquide, et étudier les variations de la température de l'ampoule.

L'étude d'une grandeur physique convenablement choisie pourra nous renseigner sur les variations de température.



**Figure 1.1** : Dilatation d'un liquide

## 1.4. Notion d'équilibre thermique

L'expérience de l'ampoule de mercure montre que nous pouvons associer la hauteur de la colonne de mercure à la température de l'ampoule. Celle-ci peut donc faire usage de thermomètre. Mais il ne suffit pas de mesurer la température de l'ampoule, c'est-à-dire du thermomètre. Nous souhaitons repérer, avec l'échelle arbitraire qui a été choisie, la température d'un corps quelconque, soit comparer la température du corps avec celle du thermomètre. Lorsque l'on met en contact thermique deux corps, l'équilibre s'établit :

- La température des deux corps devient identique
- Il n'y a plus de transfert de chaleur entre les deux corps.

Si l'un de ces corps constitue le thermomètre, la température du corps est égale à la température du thermomètre.

## 1.6. Autres thermomètres à dilatation de liquide

Pour des raisons économiques et/ou pour pouvoir effectuer des mesures de températures au-dessous de  $40^{\circ}\text{C}$ , il est préférable d'utiliser des thermomètres de la même conception que ceux cités précédemment mais avec un autre liquide.

- Alcool coloré (jusqu'à  $-80^{\circ}\text{C}$ )
- Toluène (jusqu'à  $-90^{\circ}\text{C}$ )
- Pentane (jusqu'à  $-200^{\circ}\text{C}$ )

## 1.7. Thermomètre quasi-parfait

Le thermomètre le plus utilisé est certainement le thermomètre à mercure. Ce thermomètre serait idéal si l'enveloppe contenant le mercure ne se dilatait pas. En effet la dilatation de l'enveloppe (le verre se dilate 7 fois moins que le mercure) contenant le mercure génère une erreur sur la variation de la hauteur du mercure dans la tige graduée. On dit que l'on observe la dilatation apparente du mercure.

De plus, si l'on élève la température du thermomètre de  $0^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ , puis l'on fait revenir cette température à  $0^{\circ}\text{C}$ , le mercure revient au-dessous de la division de laquelle il est parti, la dilatation de l'enveloppe présentant un phénomène d'hystérésis (les courbes d'adsorption et de désorption ne se confondent pas). Si l'on maintient le thermomètre à  $0^{\circ}\text{C}$  le niveau du mercure finit par reprendre son niveau initial. Le déplacement du zéro peut atteindre ou même dépasser  $1^{\circ}\text{C}$  pour les thermomètres en verre ordinaire.

### 1.7. a. Thermomètre à gaz

Une mesure précise de la température peut être effectuée à l'aide d'un thermomètre à gaz. Le gaz doit également être enfermé dans une enveloppe solide ; mais comme la dilatation d'un gaz est 100 à 150 fois supérieure à celle des solides, il est facile de rendre négligeable les erreurs provenant de la dilatation de l'enveloppe. L'expérience montre que les gaz difficilement liquéfiable (hydrogène, azote, hélium...) suivent la même loi de dilatation, indépendante de la pression : La loi de Mariotte. Ces gaz sont dit gaz parfaits.

#### Remarque importante :

Dans le cas d'un thermomètre à gaz, la grandeur que l'on mesure est la pression d'une masse constante d'un gaz parfait maintenue à volume constant (thermomètre à hydrogène).

La température définie par ce thermomètre ne dépendra pas du gaz considéré, si le gaz est "parfait" ce qui n'est pas le cas pour un thermomètre à liquide. Néanmoins, ce thermomètre est peu commode d'utilisation, aussi utilise-t-on des thermomètres plus maniables (dilatation d'un liquide comme le mercure, l'alcool,...).

## 1.8. Notion de gaz parfait : définition

Qu'est-ce qu'un gaz parfait ?

Dans les conditions normales de température et de pression appelées aussi C.N.T.P. ( $T=0^\circ\text{C}=273\text{K}$ ,  $P=1\text{atm}=105\text{ Pa}$ ), le volume occupé par une mole, soient  $N_A=6.02.10^{23}$  molécules, est identique pour différents gaz et égal à  $V=22,4.10^{-3}\text{ m}^3$  (22,4 l) (dédit de la loi d'Avogadro).

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. On peut, par exemple, les considérer comme très éloignées les unes des autres ou leurs nombres est négligeable par rapport au volume où ils y sont ; il est possible d'avancer qu'un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro.

On en déduit le volume moyen disponible par molécule

$$V = \frac{22,4.10^3}{6,02.10^{23}} = 3.10^{-23}\text{m}^3 = 3.10^4\text{Å} \quad \text{Eq.1.4}$$

Ce volume correspond à celui d'un cube d'environ 30 Å de côté. Les dimensions moléculaires sont de l'ordre de 1 à quelques angströms. On constate que la distance moyenne entre les molécules est très supérieure à la taille des molécules : les molécules peuvent être considérées comme ponctuelles. Nous sommes en présence d'un système dilué dans lequel les molécules n'interagissent pas entre elles (les interactions intermoléculaires se produisent typiquement aux distances de l'ordre de l'angström), en dehors des chocs moléculaires. Le système est désordonné.

Du point de vue mécanique, la position et le mouvement de chaque molécule sont déterminés par :

$$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t) = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad \text{Eq.1.5}$$

Pour décrire un gaz contenant N molécules, il faut donc à chaque instant préciser 6N coordonnées. On supposera que les vecteurs vitesse des molécules sont répartis au hasard. Il n'y a pas de directions privilégiées pour les déplacements : c'est un milieu isotrope.

On supposera que le système est isolé : il n'y a pas d'influence du monde extérieur. Une approximation supplémentaire consiste à considérer que les collisions sont élastiques (conservation de l'énergie cinétique) et de durée négligeable (conservation de la quantité de mouvement). Différents systèmes physiques ou physico-chimiques pourraient répondre aux propriétés du gaz parfait que nous venons de décrire : molécules de soluté dans un solvant, électrons libres dans un métal, solution ionique, gaz de particules (neutrons, ?)

Remarque : On constate que pour décrire complètement une mole de gaz à un instant donné, il faut résoudre simultanément de l'ordre de  $10^{23}$  équations dynamiques :

$$\vec{f}_i(t) = m_i \vec{\gamma}_i(t) (i=1, \dots, N) \quad \text{Eq.1.6}$$

Ceci est impossible, même avec les ordinateurs les plus puissants. De plus, c'est sans intérêt à l'échelle macroscopique.

C'est l'objet de la dynamique moléculaire de tenter de relever le défi précédent. Actuellement, on ne peut étudier que quelques milliers de molécules.

**Résumé :** caractéristiques microscopiques du gaz parfait ? GAZ DILUE :

- a) Constituants assimilés à des points matériels
- b) Pas d'interactions intermoléculaires
- c) Chocs élastiques
- d) Milieu homogène et isotrope

L'équation d'état est :

$$PV = NkT \quad \text{Eq.1.7}$$

À l'équilibre thermodynamique, la température absolue du système peut être définie par l'égalité :

$$\frac{3}{2} k_B T = \bar{\epsilon}_c \quad \text{Eq.1.8}$$

Où :

T est la température absolue mesurée en kelvin (unité notée K),

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann

$\bar{\epsilon}_c$  est l'énergie cinétique moyenne de translation des particules :

k est la constante de Boltzmann:  $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ;  $R=N_A \cdot k=8.31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cette expression est une bonne approximation pour les gaz réels à haute température ou à faible densité. Elle devient mauvaise si le gaz est proche de sa liquéfaction (condensation)

### 1.9. Equation d'un gaz parfait pour n moles :

Equation d'un gaz parfait pour n moles :

$$PV=nRT(\text{Eq.1.9})$$

P : pression en Pa

V : volume en  $\text{m}^3$

n : nombre de moles

R : constante des gaz parfaits

T : température en °K

## 1.10. Autres thermomètres

### 1.10.1. Thermomètre à variation de couleur :

Certaines substances changent de couleur à certaines températures ; ils se présentent souvent sous forme de crayons enduits de surfaces solides, ce qui permet d'évaluer approximativement des températures allant jusqu'à 200°C. Les métallurgistes savent aussi apprécier de façon grossière la température à laquelle on chauffe des aciers, grâce à la teinte irréversible prise par le métal.

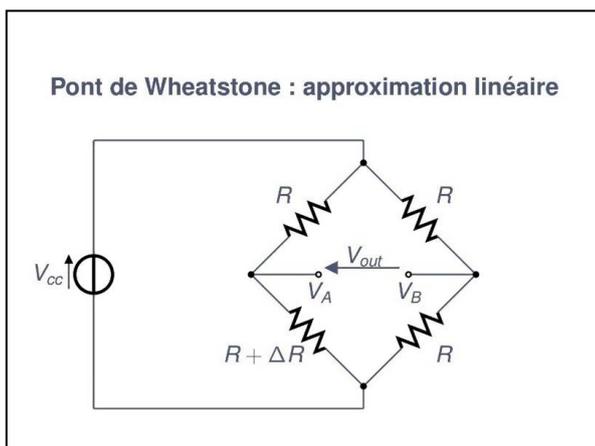
### 1.10.2. Thermomètre à résistance électrique

Il est basé sur les variations de la résistance électrique avec la température.

Pour les conducteurs la résistance augmente avec la température. Ces thermomètres sont utilisés pour des gammes de températures allant de -182.96°C à 630.50°C

Le métal qui donne les résultats les plus fidèles est le platine.

La mesure d'une résistance se fait souvent à l'aide d'un pont de Wheatstone, dont le schéma est



$$R_c = R + \Delta R \text{ avec } \Delta R = \alpha M$$

$$V_{out} = V_A - V_B \text{ et } V_B = 1/2 V_{cc}$$

$$V_A = \frac{R + \Delta R}{2R + \Delta R} \cdot V_{cc}$$

$$V_{out} = V_A - V_B$$

$$= V_{cc} \left( \frac{2R + 2\Delta R - 2R - \Delta R}{2(2R + \Delta R)} \right)$$

$$V_{out} = V_{cc} \frac{\Delta R}{2(2R + \Delta R)} \text{ si } R \gg \Delta R$$

Lorsque le pont est équilibré on a :  $R_1 R_3 = R_2(t) R_4$

## 1.11. Thermistances

On utilise également pour la mesure des températures les thermistances (mélange agglomérés d'oxydes et de sels métalliques semi-conducteurs). Leur résistance accroît rapidement quand la température augmente.

On les appelle CTN (coefficient de température négatif).

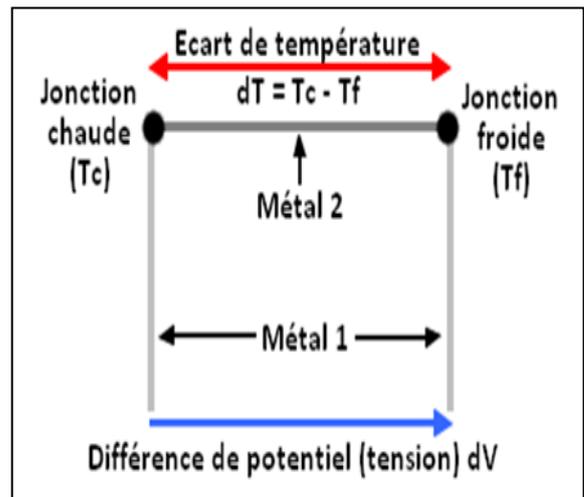
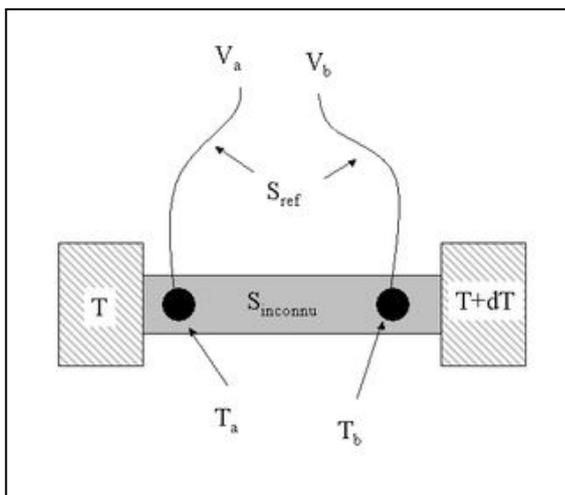
Exemples de thermistances :

- Ferrite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
- D'aluminate de magnésium ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )
- Titanate de zinc ( $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ )

### 1.12. Thermocouples : Effet Seebeck

L'effet Seebeck 1821 est un effet thermoélectrique : une différence de potentiel apparaît à la jonction de deux conducteurs de natures différentes soumis à une différence de température. L'utilisation la plus connue de l'effet Seebeck est la mesure de température à l'aide de thermocouples. Cet effet est également à la base de la génération d'électricité par effet thermoélectrique. C'est Becquerel qui eut l'idée d'utiliser cette propriété pour mesurer les températures et Le Chatelier en 1905 qui mit au point le couple thermoélectrique platine-rodhié platine encore très utilisé aujourd'hui.

La figure suivante montre le circuit thermoélectrique de base : Deux matériaux conducteurs de natures différentes a et b sont reliés par deux jonctions en  $T_a$  et  $T_b$ . Dans le cas de l'effet Seebeck, une différence de température  $\Delta T = T_1 - T_2$  est appliquée entre ces deux points a et b, cela entraîne l'apparition d'une différence de potentiel  $E$  entre



**Schéma de l'expérience :** On utilise une maquette pédagogique contenant un module Peltier (L'effet Peltier (aussi appelé effet thermoélectrique) est un phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique) afin de mettre en évidence l'effet Seebeck.

- Quand on met une lame, qu'on appellera lame 1, dans l'eau froide et l'autre lame, qu'on appellera lame 2, dans l'eau chaude, on remarque que l'hélice tourne dans le sens des aiguilles d'une montre.
- Quand les lames 1 et 2 sont à la même température, l'hélice reste immobile. – Quand on met la lame 1 dans l'eau chaude et la lame 2 dans l'eau froide (on a donc changé les températures des lames), on voit que l'hélice tourne dans l'autre sens (sens inverse de celui des aiguilles d'une

montre). La même observation est faite pour la 2eme expérience où une ddp est enregistrée par le voltamètre.



**Observation :** L'hélice ne tourne que s'il y a une différence de température entre les 2 lames et son sens de rotation dépend du signe de la différence de température  $\Delta T = T_1 - T_2$ . Cela signifie que la tension  $E$  créée par l'effet Seebeck change de signe selon que  $T_1 > T_2$  ou que  $T_1 < T_2$ .

**Remarque :**

La mesure de la force électromotrice créée constitue un moyen indirect, mais particulièrement précis pour la détermination de la température d'une jonction de ce circuit à condition de connaître la température de l'autre jonction. Une des jonctions sera donc maintenue à une température de référence (par exemple  $0^\circ\text{C}$ ), l'autre servant de capteur. Ce dispositif est appelée thermocouple.

Exemples de thermocouples

- Le couple fer- constantan de  $-200^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  (Constantan : 54 %, Cu, 45 % Ni, 1 % Mn)
- Le couple chromel-alumel de  $-200^\circ\text{C}$  à  $+1200^\circ\text{C}$ . (Chromel : (Ni 90%, Cr 10%) et Alumel (Ni 94%, Mn 3%, Al 2%, Si 1%))

### 1.13 Pyromètres optiques

Pour les températures élevées (au-dessus de  $200^\circ\text{C}$ ), les mesures avec les appareils précédents manquent de fidélité. Il n'en est pas de même avec les mesures de rayonnement émis par les corps. La pyrométrie optique repose sur les lois qui relient la température des corps avec le rayonnement thermique qu'ils émettent ou qu'ils absorbent.

**Tous les corps noirs à la même température absolue  $T$ , émettent le même rayonnement. Cette propriété permet donc de déterminer la température d'un corps par comparaison du rayonnement émis avec un rayonnement connu.**

## Exercices exemplaire (Chapitre 1)

- 1) Exprimer en degrés Fahrenheit :
  - a) La température normale du corps humain,  $37^{\circ}\text{C}$  ;
  - b) La température du zéro absolu,  $-273,15^{\circ}\text{C}$ .
- 2) A quelle température les échelles centigrade et Fahrenheit indiquent-elles la même valeur ?
- 3) Unités de pression A l'aide des tables, convertir les unités suivantes en pascals :
  - a) Atmosphère technique :  $1 \text{ atm} \equiv 1 \text{ kp/cm}^2$  (kp = kilo poids)
  - b) Pression d'une colonne d'eau de 1 mm de hauteur :  $1 \text{ mm H}_2\text{O}$
  - c) Pression d'une colonne de mercure de 1 mm de hauteur :  $1 \text{ mm Hg} \equiv 1 \text{ torr}$
  - d)  $1 \text{ barye} = 1 \text{ dyne par cm}^2$  (dyne = unité de force du système CGS =  $\text{g}\cdot\text{cm/s}^2$ )
  - e)  $1 \text{ bar} = 10^6 \text{ baryes}$
  - f)  $\text{Psi} = 1 \text{ pound-force per square inch}$
- 4) A Mostaganem, un baromètre à mercure indique en moyenne  $721,5 \text{ mm Hg}$ . Convertir cette pression en millibars.
- 5) Un automobiliste contrôle la pression des pneus de sa voiture dans une station-service. Le manomètre indique  $2,5 \text{ bars}$ . Quelle est la pression absolue dans les pneus ?
- 6) Un sous-marin navigue à  $100 \text{ m}$  sous l'eau. Calculer la pression subie par sa coque en tonnes-poids par  $\text{m}^2$ .
- 7) Expliquer pourquoi l'échelle Römer est depuis longtemps abandonnée.
- 8) Expliquer à quoi correspondent les  $0^{\circ}$  fahrenheit et kelvin et pourquoi ?
- 9) Expliquer à quoi correspondent les  $100^{\circ}$  fahrenheit et kelvin et pourquoi ?
- 10) Convertir les différentes températures en arrondissant à l'unité.

T( $^{\circ}\text{C}$ )	T( $^{\circ}\text{F}$ )	T(K)
20		
	10	
		300
50		
	120	

T( $^{\circ}\text{C}$ )	T( $^{\circ}\text{F}$ )	T(K)
		90
500		
	-100	
		1000
-260		

# Chapitre 2

## Chapitre 2

### Dilatation des solides, des liquides et des gaz

#### L'objectif de ce chapitre :

Une des conséquences, directe de l'élévation de la température c'est la dilatation des matériaux qui génère une augmentation du volume de ceux-ci. C'est cette propriété, qui est utilisée dans la conception et la fabrication des thermomètres.

#### 2.1. Dilatation des solides

##### Dilatation linéaire

Chauffons une barre métallique et observons l'évolution de la longueur de cette barre :

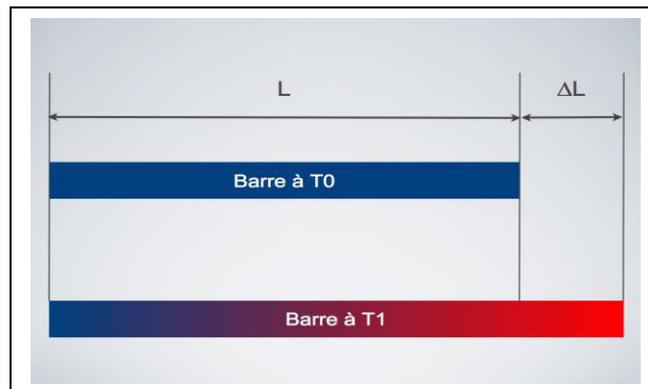


Figure 2.1 – Dilatation linéaire

Sur cette figure, on observe bien que l'allongement est proportionnel à l'élévation de la température. Donc on peut écrire les relations suivantes :

température	longueur
$t_0$	$L$
$t_0 + \Delta t$	$L + \Delta L$
$t_0 + 2\Delta t$	$l_0 + 2\Delta L$

#### 2.2. Coefficient de dilatation linéaire

La dilatation linéaire  $L_f - L_i$  d'un matériau entre les températures  $t_0$  et  $t_0 + \Delta t$  est proportionnelle à sa longueur initiale  $l_0$  et à l'élévation de température  $\Delta t$  :

$$L_f - L_i = \lambda l_i \Delta t \quad \text{Equation 2.1}$$

$\lambda$  : coefficient de dilatation linéaire On peut également écrire :

$$L_f = L_i (1 + \lambda \Delta t) \quad \text{Equation 2.2}$$

La quantité  $1 + \lambda \Delta t$  s'appelle binôme de dilatation linéaire.

### Coefficients de dilatation de quelques corps :

Corps	$\lambda^{(1)}(10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	Corps	$\lambda^{(1)}(10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
Aluminium	22,38	Laiton <sup>(2)</sup>	18,5
Cuivre	16,70	Invar <sup>(3)</sup>	1
Fer	11,70	Verre ordinaire	7
Plomb	27,26	Verre pyrex	3
Tantale	6,46	Quartz	0,55
Tungstène	4,28	Porcelaine	3
Zinc	35,40		

(1) coefficient de dilatation moyen entre les températures  $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

(2) Laiton : alliage comprenant 65 % de cuivre et 35 % de zinc.

(3) Invar : acier au nickel contenant 35 % de nickel.

#### Remarques :

1. Pour les alliages, le coefficient de dilatation linéaire dépend du pourcentage de leurs compositions. En particulier, pour les alliages de fer et de nickel, il varie de façon remarquable. Dans le cas de l'invar (acier au nickel) cette courbe présente un minimum très marquée pour 35,6 % de nickel.
2. Les corps anisotropes n'ayant pas les mêmes propriétés dans toutes les directions, ont également des coefficients de dilatation linéaires variables suivant les directions. Par exemple, le bois : parallèlement aux fibres  $\lambda = 3 \text{ à } 6 \cdot 10^{-6}$ , tandis que perpendiculairement aux fibres  $\lambda = 30 \text{ à } 60 \cdot 10^{-6}$ .

### 2.3. Dilatation cubique

#### Expérience : dilatation d'une sphère

On considère une sphère de cuivre pouvant passer exactement à travers un anneau de cuivre.

- Si on chauffe la sphère, elle ne passe plus à travers l'anneau. Son volume augmente. Le volume de la sphère a donc augmenté dans toutes les dimensions.
- Si on chauffe simultanément la sphère et l'anneau, le passage de la sphère s'effectue comme à froid.

**Important :** La dilatation en volume d'un solide s'appelle dilatation cubique.

L'augmentation de volume  $V - V_0$  d'un solide porte de la température  $t_0$  (volume  $V_0$ ) à la température  $t$  (volume  $V$ ) est proportionnelle au volume initial  $V_0$  et à l'élévation de température  $\Delta t = t - t_0$ .

$$V = V_0(1 + k\Delta t) = V_0(1 + k(t - t_0)) \quad \text{Equation 2.3 .1}$$

D'une manière générale, si  $V$  est le volume du solide à la température  $T^{\circ}\text{C}$  et  $V_0$  le volume à  $0^{\circ}\text{C}$ , on a la relation suivante pour la dilatation volumique :

$$V = V_0(1 + kT) \text{ Equation 2.3 .2}$$

$k$  est le coefficient de dilatation cubique et la quantité  $1+kT$  s'appelle le binôme de dilatation cubique. Si on exprime  $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $k$  s'exprime alors en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

De même pour une plaque, la dilatation se fait surtout sentir suivant sa surface. On a :

$$S = S_0(1 + \sigma T) \text{ Equation 2.3 .3}$$

$\sigma$  est le coefficient de dilatation surfacique moyen

#### 2.4. Relation entre le coefficient de dilatation cubique $k$ et le coefficient de dilatation linéaire $\lambda$

Considérons un parallélépipède de volume  $a_0 b_0 c_0$  d'un corps isotrope (le coefficient  $\lambda$  est le même dans toutes les directions).

Faisons varier la température de ce corps de  $\Delta t$ , la longueur de chaque arête devient respectivement :

$$a_0 \rightarrow a_0(1 + \lambda\Delta t)$$

$$b_0 \rightarrow b_0(1 + \lambda\Delta t)$$

$$c_0 \rightarrow c_0(1 + \lambda\Delta t)$$

#### Relation entre $k$ et $\lambda$

Le volume final vaut donc :

$$V = a_0 b_0 c_0 (1 + \lambda\Delta t)^3$$

$$V = V_0(1 + k\Delta t)$$

Soit :

$$\begin{aligned} (1 + k\Delta t) &= (1 + \lambda\Delta t)^3 \\ &= (1 + 3\lambda\Delta t + 3(\lambda\Delta t)^2 + (\lambda\Delta t)^3) \text{ Equation 2.4} \end{aligned}$$

#### Cas d'une faible variation de température :

Pour une faible variation de la température  $\lambda\Delta t \ll 10^{-3}$  et donc en conséquence  $(\lambda\Delta t)^2 \ll 10^{-6}$  et  $(\lambda\Delta t)^3 \ll 10^{-9}$  et l'on pourra dans ces conditions n' négliger  $(\lambda\Delta t)^2$  et  $(\lambda\Delta t)^3$  devant  $(\lambda\Delta t)$

Pour une faible variation de la température on aura donc :

#### 2.5. Variation de la masse volumique

Considérons un corps quelconque :

A  $t_0$  : masse  $m$  , volume  $V_0$  , masse volumique  $\rho_0$ .

A t : masse m , volume V , masse volumique  $\rho$

Seule la masse est invariable avec la température

$$\text{à } t_0 \rho_0 = \frac{m}{V_0}$$

$$\text{à } t \rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_0(1+k(t-t_0))}$$

Il vient donc :

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1+k(t-t_0))} \text{ Equation 2.5}$$

### Conséquences de la dilatation des solides

Il faut prévoir les variations de longueur des rails de chemin de fer, des ouvrages métalliques, des canalisations de chauffage, etc... Pour éviter les ruptures quand la température varie.

Inversement, en procédant à chaud au cerclage des roues, au rivetage, on assure une bien meilleure adhérence.

Pour réaliser des soudures verre métal dont l'adhérence ne doit pas être détruite par des variations de températures, il faut que les deux corps aient des coefficients de dilatation assez voisine. C'est le cas du verre ordinaire et du platine ou du verre pyrex et du tungstène.

### 2.6. Dilatation des liquides

Pour les liquides, nous avons les relations équivalentes :

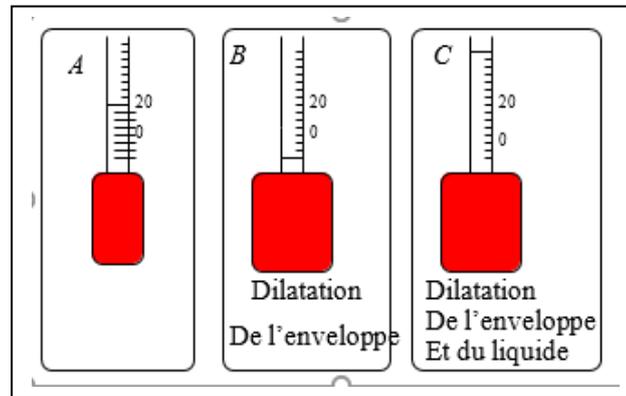
$$V = V_0(1 + aT) \text{ Equation 2.6 1}$$

Corps	a
Mercure	$1,72 \cdot 10^{-4}$
Alcool	$1,10 \cdot 10^{-3}$
Ether	$1,60 \cdot 10^{-3}$
Acétone	$1,43 \cdot 10^{-3}$

Le facteur a est le coefficient de dilatation absolue du liquide et  $1 + aT$  le binôme de dilatation absolue. Le facteur a est souvent de l'ordre de  $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , les liquides se dilatent donc environ 20 fois plus qu'un solide. Le mercure, qui est un métal, a un coefficient de dilatation environ 5 fois plus faible que celui de la majorité des liquides. Pour l'eau, on a une anomalie : son volume n'est pas minimum pour  $0^\circ\text{C}$  mais pour  $4^\circ\text{C}$ . Ceci est dû à un réarrangement moléculaire.

## Dilatation apparente et dilatation absolue

On considère un ballon surmonté d'un tube de verre de faible diamètre. L'eau remplit le ballon et atteint un niveau A dans le tube. Plongeons le ballon dans l'eau très chaude, le niveau du liquide baisse jusqu'en B et remonte ensuite en C au-dessus du niveau A.



### Remarque :

- La descente de A en B du liquide correspond à la dilatation du ballon. – le liquide se dilate après le ballon.
- le liquide se dilate davantage que le ballon puisque le point C est au-dessus du point A.

### Dilatation apparente, dilatation absolue :

#### Définition

La différence entre la dilatation du liquide et celle du ballon s'appelle la dilatation apparente.

La variation réelle de volume du liquide, qui ne tient pas compte de la variation de volume de l'enveloppe s'appelle la dilatation absolue.

#### 2.7. Coefficient de dilatation absolue

L'augmentation du volume réel d'un liquide entre les températures  $t_0$  et  $t$  est proportionnelle au volume initial  $V_0$  et à l'élévation de température  $t-t_0$

$$V = V_0(1 + a\Delta t) = V_0(1 + a(t - t_0)) \text{ Equation 2.6.2}$$

→  $a$  est le coefficient de dilatation absolue du liquide

→  $(1 + at)$  est le binôme de dilatation absolue du liquide.

<b>Corps</b>	$a$ $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	<b>Corps</b>	$a$ ( <sup>l</sup> ) $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
--------------	---	--------------	--

Mercure	1,82	Sulfate de C	11,4
Glycérine	5,0	Benzène	11,8
Alcool	11,0	Chloroforme	11,0
Ether'	16,0	Acétone	14,3

(1) coefficient de dilatation moyen entre les températures  $t = 0^\circ\text{C}$  et

## 2.8. Coefficient de dilatation apparente d'un liquide

Au cours de l'élévation de température, la variation : :

- Du volume de l'enveloppe est :  $\Delta V_{env} = V_0 k \Delta t$
- Du volume du liquide :  $\Delta V_{liqréel} = V_0 a \Delta t$
- Apparente du volume du liquide est :  $\Delta$  Les trois variations sont liées par :

$$\Delta V_{liqapp} = \Delta V_{liqréel} - \Delta V_{env}$$

$$V_0 a_0 \Delta t = V_0 a \Delta t - V_0 k \Delta t$$

Et de leurs

$$a_0 = a - k \quad \text{Equation 2.7}$$

## 2.8. Dilatation de l'eau

L'étude de la dilatation de l'eau en fonction de la température montre que l'eau se dilate de façon anormale : son volume passe par un minimum au voisinage de  $4^\circ\text{C}$  où elle présente un maximum de densité

Volume massique de l'eau en fonction de la température

T(°C)	0	2	4	6
$\frac{V}{m} (\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	1000,16	1000,06	1000,03	1000,06

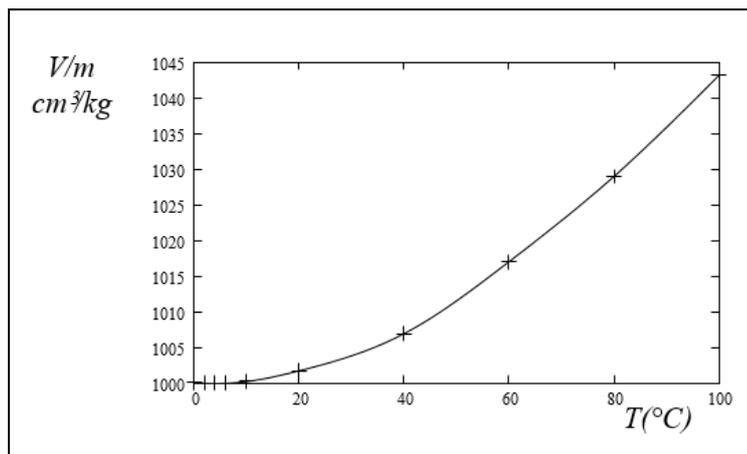
T(°C)	10	20	40	60
$\frac{V}{m} (\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	1000,30	1001,80	1007,80	1007,08

T(°C)	80	100
$\frac{V}{m} (\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	1029	1043

Le minimum :  $1,000027 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour  $t=3,96^\circ\text{C}$

**Remarque :**

La structure précise de l'eau à l'état liquide reste hypothétique. De nombreuses représentations ont été proposées, qui rendent compte plus ou moins bien des différentes propriétés physiques de l'eau, notamment de la masse volumique et de la viscosité et de leurs variations en fonction de la température et de la pression. Le plus simple et peut-être le plus efficace de ces modèles admet que les molécules d'eau sont rassemblées par amas ou grappes (clusters) flottant au milieu des molécules d'eau isolées. Ces grappes rassemblant par des liaisons hydrogènes un nombre variable de molécules d'eau auraient une structure mouvante, se brisant et se reformant perpétuellement. L'existence de liaison hydrogène explique notamment que le point de fusion de l'eau et son point d'ébullition soient beaucoup plus élevés que ceux de composés identiques ( $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ). La superposition de l'effet de tassement dû à la rupture des liaisons hydrogène et de l'effet de dilatation thermique expliquerait l'existence du maximum de masse volumique de l'eau à  $4^\circ C$ .  
 Extrait de L'eau dans tous ses états. Gérard Copin-Montégut.



**Figure 2.4 :** Volume massique de l'eau de 0 à 100  $^\circ C$

## 2.10. Dilatation des gaz

### Etude qualitative.

Les dilatations des solides et des liquides ont été implicitement supposées produites par une élévation de température à pression constante. Pour les gaz une variation du volume entraîne nécessairement une variation de la pression et de la température.

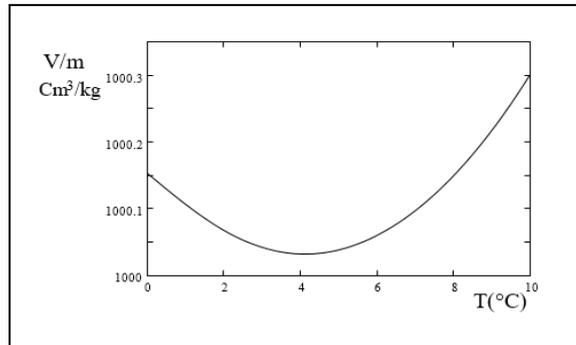
Pour les gaz, on distingue les variations :

- À pression constante
- À volume constant

### 2.11. Dilatation à pression constante

On considère une quantité invariable de gaz maintenue à la pression constante  $P_0$ .

L'augmentation de volume  $V - V_0$  d'un gaz porté de la température  $t_0$  (volume  $V_0$ ) à la température  $t$  (volume  $V$ ) est proportionnelle au volume initial  $V_0$  et à l'élévation de température  $\Delta t = t - t_0$ .



**Figure 2.5 :** Volume massique de l'eau de 0 à 10 °C

$$V = V_0(1 + \alpha\Delta t) = V_0(1 + \alpha(t - t_0)) \text{ Equation 2.8}$$

Remarques :

- La définition de la dilatation d'un gaz à pression constante est similaire à la définition de la dilatation cubique d'un solide, en remplaçant  $k$  par  $\alpha$ .

### 2.12. Dilatation à volume constant

On considère une quantité invariable de gaz maintenue à volume constant  $V_0$ .

L'augmentation de pression  $P - P_0$  d'un gaz porté de la température  $t_0$  (pression  $P_0$ ) à la température  $t$  (pression  $P$ ) est proportionnelle à la pression initiale  $P_0$  et à l'élévation de température  $\Delta t = t - t_0$ .

$$P = P_0(1 + \beta\Delta t) = P_0(1 + \beta(t - t_0)) \text{ Equation 2.9}$$

- La définition de la dilatation d'un gaz à volume constant est similaire à la définition de la dilatation cubique d'un solide, en remplaçant  $k$  par  $\beta$ .

### Exercices exemplaire sur la dilatation

- 1) Des verres empilés sont parfois difficiles à séparer. Expliquer ce phénomène et pourquoi l'on peut y remédier en faisant la vaisselle.
- 2) Quelle est la dilatation de la Tour Eiffel (hauteur=300 m) lorsque la température passe de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $40^{\circ}\text{C}$  ?
- 3) Le diamètre d'une sphère de cuivre est de 10 cm à  $0^{\circ}\text{C}$ . De combien augmente son volume lors qu'on la chauffe à  $100^{\circ}\text{C}$  ?
- 4) Calculer la variation de la capacité d'une casserole cylindrique pour une différence de température est de 20 à  $100^{\circ}\text{C}$ . La casserole est de hauteur intérieure  $h=15$  cm et de diamètre intérieur  $d = 20$  cm.

Faire les calculs pour

- a) De l'aluminium ;
- b) Du fer.
- 5) A quelle température faut-il porter un objet en aluminium pris à  $0^{\circ}\text{C}$  pour que son augmentation relative de volume soit de 0,001 ? ( $V' = 1,001 V$ ).
- 6) La glace d'une vitrine est un rectangle de  $2,4 * 4 \text{ m}^2$ . Quelle est l'augmentation de sa surface lorsque sa température s'élève de  $15^{\circ}\text{C}$  à  $35^{\circ}\text{C}$  ? Pour le verre, on prendra un coefficient de dilatation linéique  $\alpha = 7 * 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ .
- 7) Un morceau de cuivre est pris à  $20^{\circ}\text{C}$  sous une pression de 1atm. Déterminer la pression qu'il faut exercer sur ce morceau pour que son volume reste constant lorsque sa température passe à la valeur de  $30^{\circ}\text{C}$ .

Note : utiliser la relation  $\alpha = P\beta\kappa T$  avec  $\kappa T = 1/E$ , où E est le module d'élasticité. (Loi de Hooke :  $\sigma/E = \varepsilon$ , avec  $\varepsilon =$  allongement spécifique et  $\sigma =$  contrainte) Pour le cuivre :  $E = 1,25 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ .

# Chapitre 3

## L'objectif de ce chapitre :

Ce chapitre est consacré sur le principe de la quantité de chaleur qui est l'un des pilier de plusieurs réaction thermique et de conservation de la chaleur

### 3.1 Quantité de chaleur

#### 3.1.1 Effet de la chaleur.

Quand on place un récipient à proximité d'une source de chaleur la température de l'eau s'élève. On dit que la source de chaleur a fourni de la chaleur à l'eau. Inversement, quand elle se refroidit, elle perd de la chaleur.

Chauffons maintenant un récipient contenant un mélange d'eau et de glace. La température reste invariable tant que toute la glace n'est pas fondue. La source de chaleur a fourni de la chaleur qui a provoqué un changement d'état : la fusion de la glace.

Nous distinguons deux effets de la chaleur :

- Élévation de la température sans changement d'état physique
- Changement d'état sans élévation de température

Les notions de chaleur et de température sont donc distinctes.

#### 3.1.2 La quantité de chaleur : grandeur mesurable

Chauffons un litre d'eau avec une source de chaleur uniforme et étudions les variations de température. On constate que la température s'élève régulièrement. Donc : La quantité de chaleur absorbée par l'eau est donc proportionnelle à l'élévation de température.

Remplaçons le litre d'eau par deux litres d'eau, on constate que pour provoquer la même élévation de sa température il faut fournir deux fois plus de chaleur.

La quantité de chaleur échangée par l'eau pour s'échauffer de  $t$  à  $t + \Delta t$  est proportionnelle à la masse de cette eau.

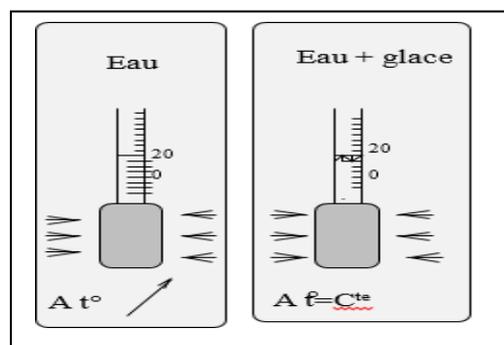


Figure 3.1 : Dilatation linéaire

### 3.2. Unités de quantités de chaleur

L'unité usuelle de quantité de chaleur est la calorie (abréviation : cal) dont la définition est :

La calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 14,5 °C à 15,5°C, sous la pression atmosphérique normale, la température d'un gramme d'eau.

Unités multiples :

- la kilocalorie ( $10^3$  cal)
- la thermie ( $10^6$  cal)

### 3.3. Equivalence travail - chaleur

Les machines thermiques assurent la transformation de la chaleur en énergie mécanique. On peut donc considérer la chaleur comme une forme d'énergie et exprimer chaleur et énergie mécanique dans la même unité, c'est à dire en Joule. L'équivalence travail chaleur s'exprime par la loi :

$$W = J * Q \quad J = 4,1855 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} \quad \text{Equation 3.1}$$

- 1 cal équivaut à 4,1855 J
- 1 kcal équivaut à 4,1855 kJ
- 1 th équivaut à 4,1855 MJ

### 3.4. Principes fondamentaux de la calorimétrie

Principe des échanges de chaleur.

Lorsqu'il y a échange de chaleur entre deux corps, la quantité de chaleur gagnée par l'un est égale à la quantité de chaleur cédée par l'autre.

**Remarque :**

Il faut que les échanges de chaleur ne soient accompagnés d'aucun travail.

**Principe des transformations inverses.**

La quantité de chaleur qu'il faut fournir à un corps pour le faire passer d'un état initial 1 à un état final 2 est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état 2 à l'état 1.

**Exemple :**

L'eau qui s'échauffe de 10°C à 40°C absorbe une quantité de chaleur égale à celle qu'elle restitue quand elle se refroidit de 40°C à 10°C.

### 3.5. Chaleur massique

Soit Q la quantité de chaleur qu'il faut fournir à la masse m d'une substance pour élever sa température de  $t_1$  à  $t_2$  sans changement d'état.

On appelle chaleur massique moyenne de la substance, entre  $t_1$  et  $t_2$  la grandeur :

### Unités

- quantité de chaleur en cal ou en J
- masse du corps en kg
- chaleur massique moyenne en  $\text{cal.kg}^{-1} .\text{K}^{-1}$  ou en  $\text{J .kg}^{-1} .\text{K}^{-1}$
- différence de température en °C ou en °K

### 3.6. Chaleur massique des solides

Dans le cas des solides, on considère que les chaleurs massiques ne varient pas en fonction de la pression.

#### Remarque : Influence de la nature des corps

La chaleur massique des solides dépend de la nature du corps. Le tableau suivant donne les chaleurs massiques de quelques corps dans les conditions normales de température et de pression :  $P = 1 \text{ atm}$  et  $t = 0^\circ\text{C}$ .

Corps	c ( $\text{kcal.kg}^{-1} .\text{K}^{-1}$ )	Corps	c ( $\text{kcal.kg}^{-1} .\text{K}^{-1}$ )
Eau	1	Cuivre	0,095
Glace	0,5	Fer	0,0113
Diamant	0,147	Plomb	0,031
Graphite	0,202	Argent	0,056
Mercure	0,033	Platine	0,032

### 3.7. Influence de la température

En général la chaleur massique d'un solide est une fonction croissante de la température. Aux basses températures, la chaleur massique des solides tend vers 0. Aux hautes températures la chaleur massique ne subit que de faibles variations. Dans un domaine de température qui dépend du corps considère la chaleur massique croit rapidement (fig. 3.2).

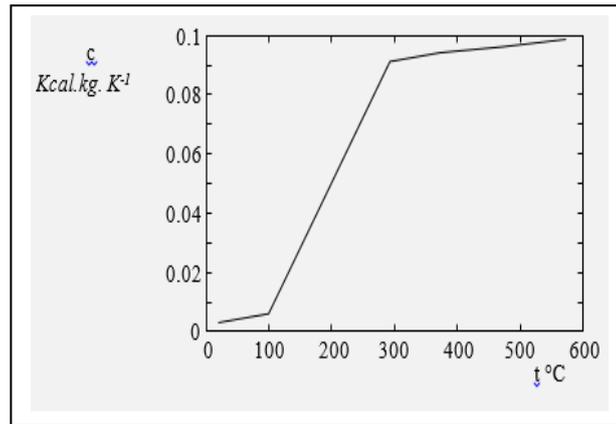
### 3.8. Chaleur massique des liquides

Comme pour les solides, on considère que les chaleurs massiques des liquides ne varient pas en fonction de la pression.

#### Remarque :

Les chaleurs massiques des liquides sont inférieures à celle de l'eau, et pour la plupart des liquides organiques elle est de l'ordre de  $0,5\text{kcal.kg}^{-1} .\text{K}^{-1}$ .

Chaleur massique de quelques liquides,  $P=1 \text{ atm}$  et  $t=0^\circ\text{C}$



**Figure 3.2** : Chaleur massique du cuivre en fonction de la température

Corps	c (kcal.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Eau	1
Acide acétique	0,485
Alcool éthylique	0,581
Benzène	0,419
Chloroforme	0,228

### 3.9. Chaleur massique d'un gaz

Quand on chauffe un gaz, il peut subir une variation de volume et produire un travail extérieur. Ce travail retire au gaz une quantité d'énergie susceptible d'accroître son échauffement.

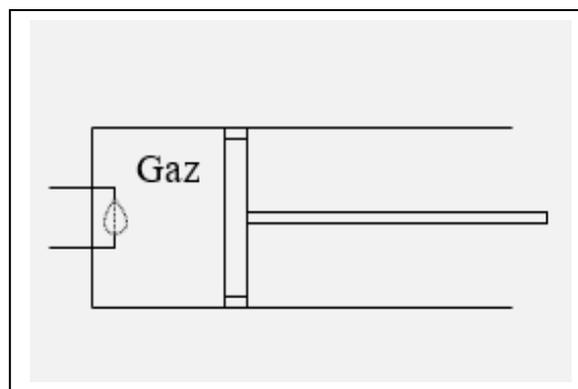
La quantité de chaleur qu'il faut fournir à une masse m de gaz pour élever sa température de  $t_1$  à  $t_2$  est fonction de la manière dont s'effectue l'échauffement.

#### Bilan thermique élémentaire

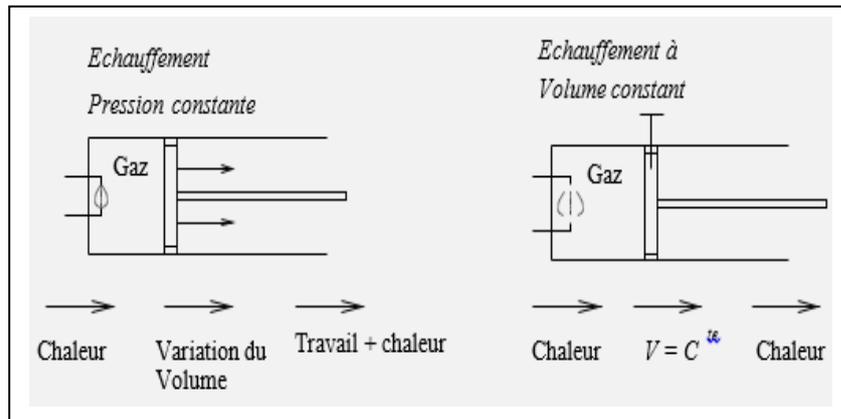
Pour obtenir la même variation de température, il faut fournir plus de chaleur lorsque le volume varie.

Remarque :

Si Q est fonction des conditions l'échauffement : il en est donc de même pour la chaleur massique c :



**Figure 3.3 :** Echauffement d'un gaz à volume variable



**Figure 3.4 :** Echauffement d'un gaz à volume variable

- Si échauffement à pression constante →  $Q_P, c_P$
- Si échauffement à volume constant →  $Q_V, c_V$

$c_P$  : chaleur massique à pression constante

$c_V$  : chaleur massique à volume constant

On appelle chaleur massique d'un gaz à pression constante :

**Remarque : Influence de la nature des corps**

La chaleur massique des solides dépend de la nature du corps. Le tableau suivant donne les chaleurs massiques de quelques corps dans les conditions normales de température et de pression :  $P=1\text{atm}$  et  $t=0^\circ\text{C}$ .

Corps	$c$ (kcal.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Corps	$c$ (kcal.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Eau	1	Cuivre	0,095
Glace	0,5	Fer	0,0113
Diamant	0,147	Plomb	0,031
Graphite	0,202	Argent	0,056
Mercure	0,033	Platine	0,032

### 3.7. Influence de la température

En général la chaleur massique d'un solide est une fonction croissante de la température. Aux basses températures, la chaleur massique des solides tend vers 0. Aux hautes températures la chaleur massique ne subit que de faibles variations. Dans un domaine de température qui dépend du corps considéré la chaleur massique croit rapidement (fig3.2).

### 3.8. Chaleur massique des liquides

Comme pour les solides, on considère que les chaleurs massiques des liquides ne varient pas en fonction de la pression.

#### Remarque :

Les chaleurs massiques des liquides sont inférieures à celle de l'eau, et pour la plupart des liquides organiques elle est de l'ordre de  $0,5 \text{ kcal.kg}^{-1} .\text{K}^{-1}$ .

Chaleur massique de quelques liquides,  $P=1 \text{ atm}$  et  $t=0^\circ\text{C}$

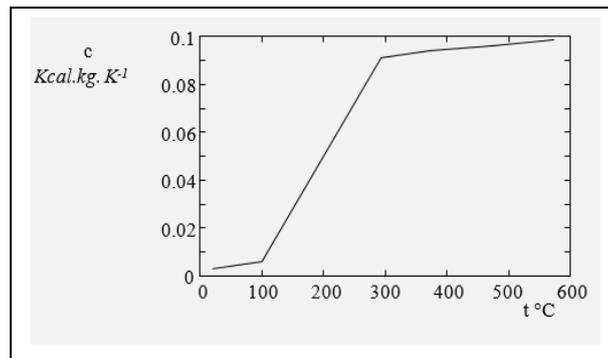


Figure 3.2 : Chaleur massique du cuivre en fonction de la température

Corps	c (kcal.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Eau	1
Acide acétique	0,485
Alcool éthylique	0,581
Benzène	0,419
Chloroforme	0,228

### 3.9. Chaleur massique d'un gaz

Quand on chauffe un gaz, il peut subir une variation de volume et produire un travail extérieur. Ce travail retire au gaz une quantité d'énergie susceptible d'accroître son échauffement.

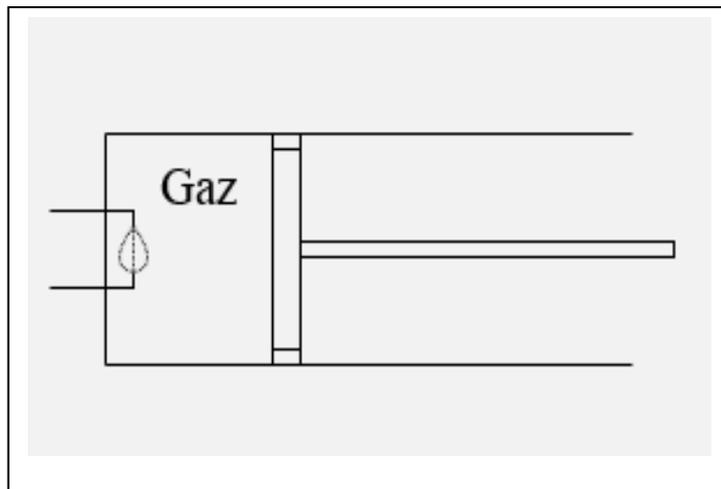
La quantité de chaleur qu'il faut fournir à une masse  $m$  de gaz pour élever sa température de  $t_1$  à  $t_2$  est fonction de la manière dont s'effectue l'échauffement.

### Bilan thermique élémentaire

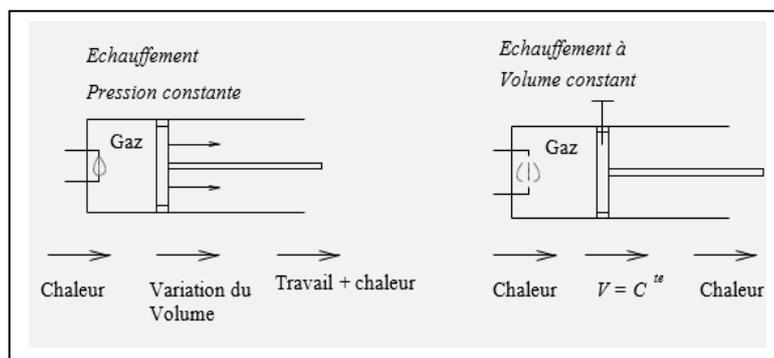
Pour obtenir la même variation de température, il faut fournir plus de chaleur lorsque le volume varie.

### Remarque :

Si  $Q$  est fonction des conditions l'échauffement : il en est donc de même pour la chaleur massique  $c$  :



**Figure 3.3 :** Echauffement d'un gaz à volume variable



**Figure 3.4 :** Echauffement d'un gaz à volume variable

- Si échauffement à pression constante →  $Q_P, c_P$
- Si échauffement à volume constant →  $Q_V, c_V$

$c_P$  : chaleur massique à pression constante

$c_V$  : chaleur massique à volume constant

On appelle chaleur massique d'un gaz à pression constante :

Avec  $dQ_P$  quantité de chaleur nécessaire pour élever à pression constante la température de gaz de  $t$  à  $t + dt$

### Chaleur massique d'un gaz à volume constante

On appelle chaleur massique d'un gaz à volume constant :

Avec  $Q_V$  quantité de chaleur nécessaire pour élever à volume constant la température de gaz de  $t$  à  $t + dt$

### 3.10. Gaz parfaits

Dans le cas des gaz parfaits, les chaleurs massiques  $c_P$  et  $c_V$  sont indépendantes de la température.

On démontre que :

Gaz parfait monoatomique
Gaz parfait diatomique
Gaz parfait triatomique

$$c_P - c_V = R$$

$R$  : constante des gaz parfaits :  $R = 8,32 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

### 3.11. Gaz réels

Pour la plupart des gaz réels les chaleurs massiques  $c_P$  et  $c_V$  varient avec la température. On peut alors représenter les variations des chaleurs massiques sous la forme d'un polynôme du type :

### 3.12. Chaleur latente de changement d'état

Lorsqu'il y a changement d'état physique des corps purs (solide  $\rightarrow$  liquide,...), il n'y a pas l'effet habituel de variation de la température, malgré l'échange de chaleur.

#### Définition :

On appelle chaleur latente de changement d'état d'une substance, la quantité de chaleur  $L$  nécessaire pour effectuer, à température constante, le changement d'état de l'unité de masse du corps, la pression restant constante et égale à la pression d'équilibre entre les deux états.

Chaleur latente de quelques corps :

Corps	$L_{\text{fusion}} \text{ (kcal.kg}^{-1}\text{)}$	$L_{\text{fusion}} \text{ (kcal.kg}^{-1}\text{)}$
Eau	79,7	539
Aluminium	95	2575
Argent	25	557
Cuivre	49,8	1144
Fer	59	1495
Plomb	5,49	2051
Acide acétique	46,3	97

**Remarques :**

1. La chaleur latente de fusion ne dépend pratiquement pas de la température. Il n'en est pas de même pour la chaleur latente de vaporisation.
2. La chaleur latente de fusion de l'eau est supérieure aux autres chaleurs latentes de fusion.

### 3.13. Capacité calorifique

La capacité calorifique d'une substance représente la masse  $m$  d'eau qui, recevant la même quantité de chaleur que la substance, subirait la même variation de température.

$$Q = m_{\text{corps}}c_{\text{corps}} (t_2 - t_1) = m_{\text{eau}}c_{\text{eau}} (t_2 - t_1)$$

$$m_{\text{corps}}c_{\text{corps}} = m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}$$

En prenant  $c_{\text{eau}} = 1 \text{ cal.g}^{-1}$ ,  $m_{\text{eau}} = m_{\text{corps}}c_{\text{corps}}$  Equation 3.2

# Chapitre 4

**L'objectifs :** l'étudiant va apprendre quelques Notions générales sur la thermodynamique par l'étude de différents systèmes de la thermodynamique

### 1.1. Rappel chronologique

L'étude de la physique peut se subdiviser en plusieurs grandes périodes.

- 17<sup>e</sup> siècle et début du 18<sup>e</sup> siècle. Mécanique classique : Galilée, Newton
- 18<sup>e</sup> siècle et début du 19<sup>e</sup> siècle. Sciences de la chaleur : Celsius, Watt et Sadi Carnot (Réflexion sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance). Ce mémoire est à la base de la thermodynamique.
- 19<sup>e</sup> siècle et début du 20<sup>e</sup> siècle. Electricité, Magnétisme, Electromagnétisme, Optique ondulatoire. Au cours de cette période, l'utilisation des énergies fossiles est considérable.
- 20<sup>e</sup> siècle. Energie nucléaire.

#### Remarque :

Origine de la terminologie

L'invention de la machine à vapeur a entraîné une étude approfondie des relations entre les phénomènes calorifiques et mécaniques, d'où le nom de thermodynamique.

La thermodynamique peut être développée selon deux approches :

- ✚ La thermodynamique classique ou phénoménologique.

Cette approche est macroscopique et repose sur la mesure d'un petit nombre de grandeurs (pression, température, volume, etc...) qui caractérisent les corps étudiés.

- ✚ La thermodynamique statistique.

Elle est basée sur une description microscopique de la matière et des phénomènes. Elle fait intervenir les constituants de la matière : atomes, molécules, ions, électrons,... ainsi que les lois fondamentales de la mécanique qui régissent les mouvements de ces particules.

### 1.2. Principes de la thermodynamique classique :

La thermodynamique est développée à partir de deux principes :

1. Le Premier Principe caractérise les phénomènes de transformation de l'énergie d'un point de vue quantitatif (principe de l'équivalence).
2. Le Second Principe détermine le sens d'évolution des transformations (principe d'évolution).

#### Remarque :

Ces deux principes ne partent d'aucune hypothèse sur la structure de la substance, ce qui permet de faire intervenir les méthodes thermodynamiques dans de très nombreux domaines.

### 4.3. Définitions :

1. Système physique :

Un système physique est une portion d'univers que l'on peut séparer du reste de l'univers à l'aide d'une paroi réelle ou virtuelle.

Exemple : un liquide contenu dans un réservoir On distingue trois types de systèmes.

- a) Système ouvert
- b) Système fermé
- c) Système isolé

**Système ouvert :**

Un système est dit ouvert s'il peut se transformer en échangeant de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

**Système fermé :**

Un système est dit fermé si ses frontières sont telles qu'aucune masse ne peut ni s'échapper ni pénétrer dans le système mais les échanges d'énergie avec le milieu extérieur sont possibles.

**Système isolé :**

Un système isolé est un système dont les frontières empêchent tout échange d'énergie et de matière avec l'entourage. Le seul système véritablement isolé est l'univers.

**Remarque :**

On dit qu'un milieu est homogène s'il a la même composition et les mêmes propriétés en tous ses points.

**1.3. Propriétés des parois d'un système**

Lorsqu'un système possède une paroi thermiquement conductrice de la chaleur, la paroi est diatherme ou diathermane.

Lorsqu'un système possède une paroi n'admettant aucun transfert de chaleur, la paroi est adiabatique.

**Remarque :**

Une paroi adiabatique peut échanger de la chaleur, sous forme de travail.

**1.4. Variables thermodynamiques**

L'état d'un système est défini à l'aide d'un certain nombre de grandeurs macroscopiques appelées variables thermodynamiques ou variables d'état.

Exemples : le volume, la pression, la température, la densité, la conductibilité, la viscosité...

Les variables ne sont pas toutes indépendantes : il existe des relations entre les variables.

L'expérience montre qu'il suffit de se donner la valeur d'un petit nombre de ces variables pour caractériser le système.

**1.5. Variables indépendantes**

On appelle variables indépendantes, les variables d'état qui permettent de définir totalement l'état d'un système.

### 1.6. Variables liées :

Toutes les autres variables sont appelées variables liées puisque fonction des variables indépendantes.

### 1.7. Etat d'équilibre

Il existe des états pour lesquels les variables ont une valeur indépendante du temps. On appelle un tel état un état d'équilibre. Le système reste indéfiniment dans cet état.

### 1.8. Transformations ou processus thermodynamiques

La thermodynamique étudie le passage d'un système d'un état d'équilibre (état initial) vers un autre état d'équilibre (état final). Ce passage est appelé transformation thermodynamique ou processus thermodynamique.

### 1.9. Classification des transformations

Transformation ouverte : Quand l'état d'équilibre final est différent de l'état d'équilibre initial, le système a décrit une transformation ouverte.

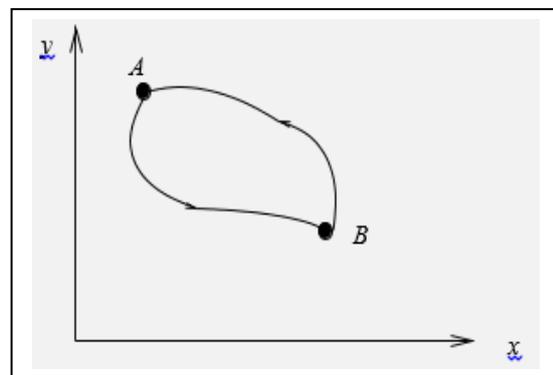
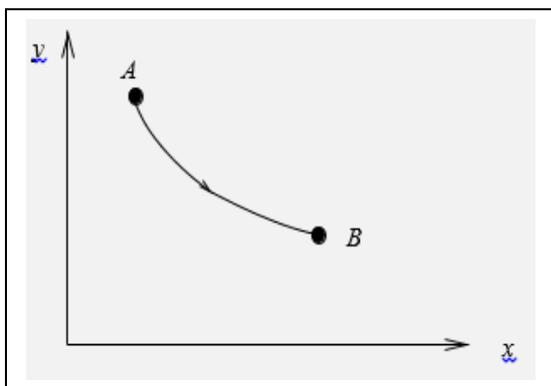
### 1.10. Transformation cyclique ou fermée

Lorsque l'état final, après un certain nombre de transformations, est identique à l'état initial, le système a décrit un cycle de transformations. Toute transformation cyclique peut être décomposée en la somme de deux transformations ouvertes.

### 1.11. Transformation ouverte irréversible :

Dans le cas général, les états intermédiaires entre A et B ne sont pas des états d'équilibre. Les grandeurs  $x, y, \dots$  ne sont pas définies entre les états A et B.

Exemples :



**Figure 4.1** : Transformation ouverte **Figure 4.2** : Transformation fermée

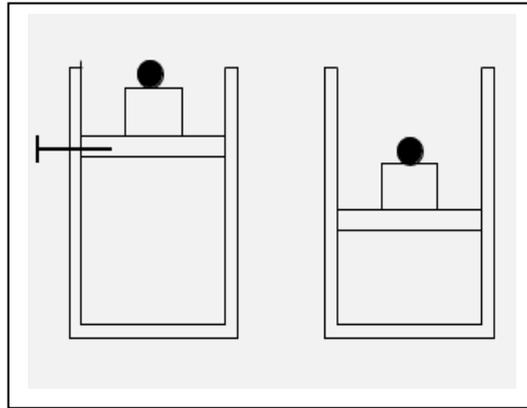
- Coup de marteau
- Explosion – ...

**Remarque :**

La transformation inverse d'une transformation irréversible est une transformation impossible.

**Exemple :**

Le refroidissement des freins d'un véhicule ne restitue pas l'énergie cinétique du véhicule.



**Figure 4.3 :** Transformation irréversible

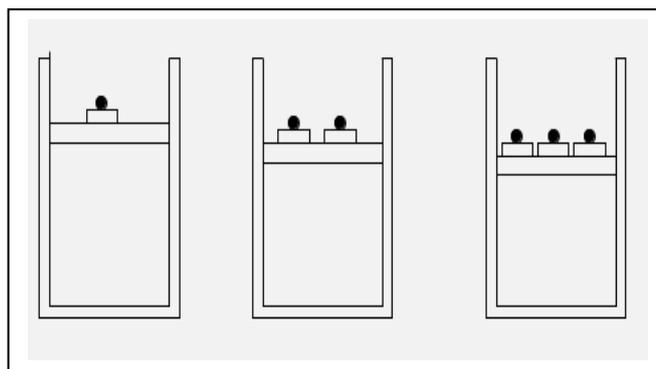
**4.10. Transformation ouverte réversible**

Si la transformation est formée d'une suite d'états d'équilibre infiniment proches, la suite des états d'équilibre devient continue.

Les variables d'état sont définies à tout instant : la transformation peut être représentée dans le plan  $(x, y)$  par une courbe continue.

Par une évolution inverse des variables d'état, il sera alors possible de revenir de B en A en repassant rigoureusement par les mêmes états intermédiaires.

**Exemple :**



**Figure 4.4 :** Transformation réversible

**Remarque :**

Les transformations réversibles sont lentes.

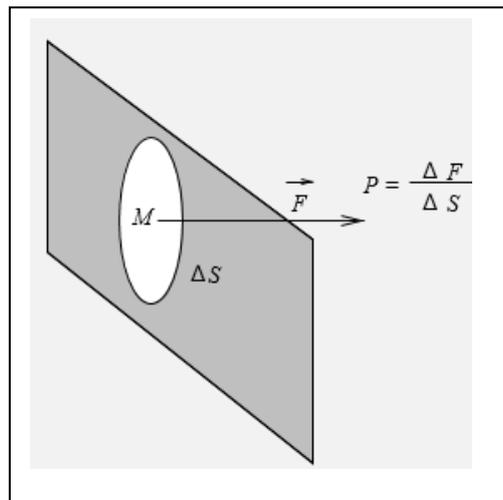
Les transformations irréversibles sont rapides.

### 1.12. Notion de pression : définition

Considérons une petite portion de surface  $\Delta S$  entourant un point M. Soit  $\Delta f$  la force qui s'exerce sur cette portion de surface.

On appelle pression moyenne sur la surface la quantité :

#### Pression exercée sur un élément de surface



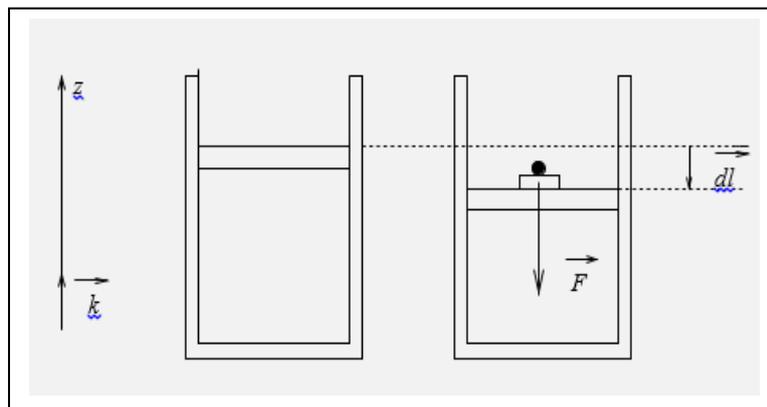
#### Remarque :

Si on fait tendre  $\Delta S$  vers 0,  $\Delta f$  et  $\Delta S$  tendent tous les deux vers 0, mais le rapport tend vers une limite finie qui est la pression au point M.

### 1.13. Travail des forces de pression

Considérons un fluide placé dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement.

Posons un poids  $p$  sur le piston exerçant une force  $F$



### 1.14. Calcul du travail élémentaire des forces de pression

Le déplacement étant vers le bas :

De même on a :

Le travail élémentaire s'écrit alors :

**Remarque :**

Si le déplacement est dirigé vers le haut :

De même on a :

Le travail élémentaire s'écrit alors :

**Remarque :**

Le travail total au cours de la transformation aura pour expression :

**Notations :**

Nous supposons, dans la suite, que seules les énergies calorifiques et mécaniques entrent en jeu. Nous appellerons  $W$  et  $Q$  respectivement les quantités de travail et de chaleur échangées par le système étudié avec l'extérieur.

**Convention de signe.**

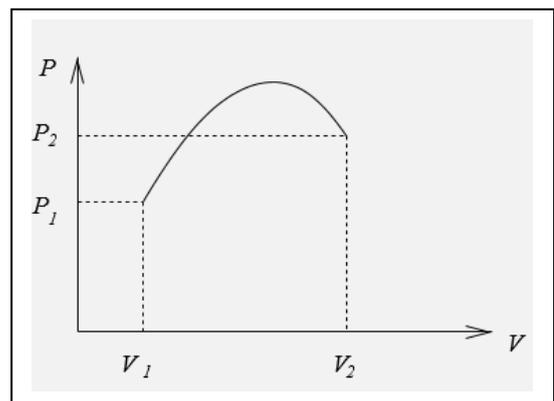
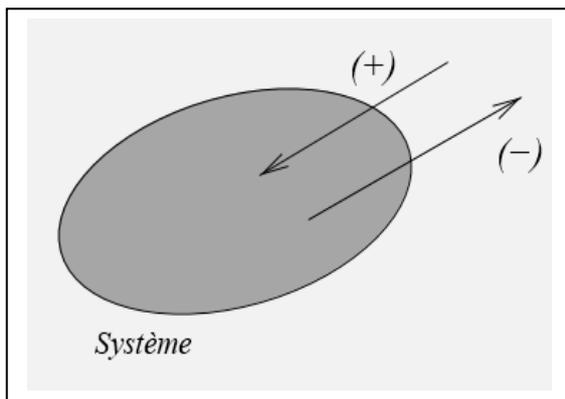
$W > 0$	$Q > 0$	Energies reçues par le système
$W < 0$	$Q < 0$	Energies cédées par le système

### 1.15. Diagramme de Clapeyron

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

**Propriété :**

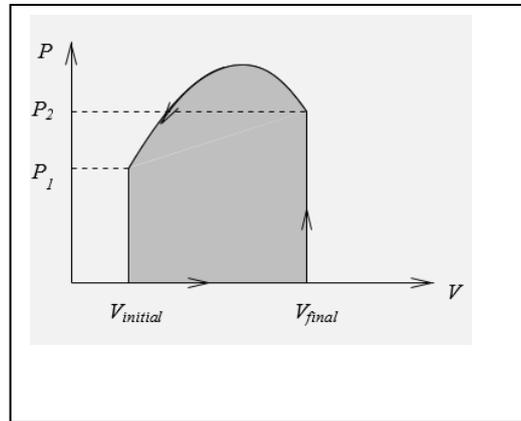
Dans le diagramme de Clapeyron, le travail  $\Delta W = -P dV$  sera représenté par l'aire comprise entre la courbe  $P = f(V)$ , l'axe des volumes et les parallèles à l'axe des pressions passant par les abscisses  $V_{\text{initial}}$  et  $V_{\text{final}}$ .



### 1.16. Transformation isotherme

La transformation isotherme s'effectue à température constante. La représentation d'une transformation isotherme dans le diagramme de Clapeyron est une hyperbole équilatère.

Expression du travail dans le cas d'une transformation isotherme

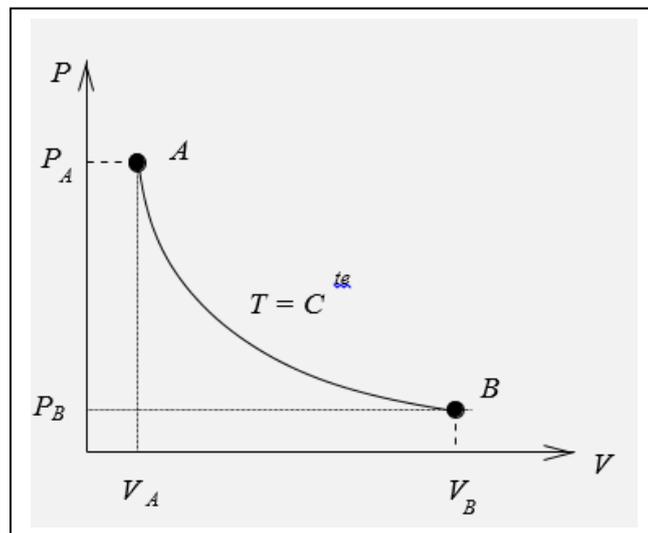


Δ

### 1.17. Transformation isobare

La transformation isobare s'effectue à pression constante.

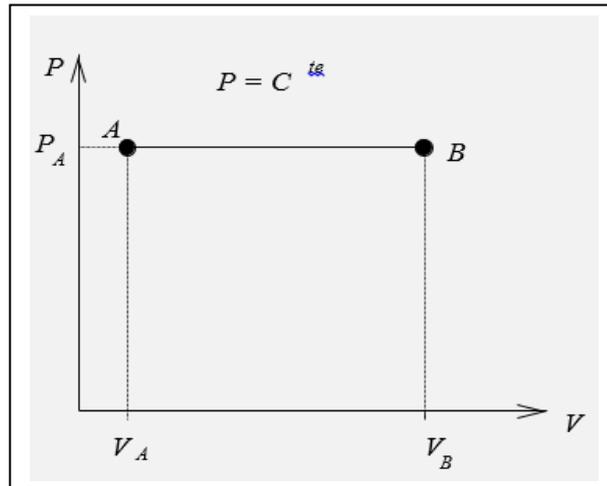
Expression du travail dans le cas d'une transformation isobare



### 1.18. Transformation isochore

La transformation isochore s'effectue à volume constant.

Expression du travail dans le cas d'une transformation isochore



$$\Delta W_{isoch.} = -P dV = 0$$

$$\Delta W_{isoch.} = 0 \text{ Equation 4.2}$$

**Remarque :**

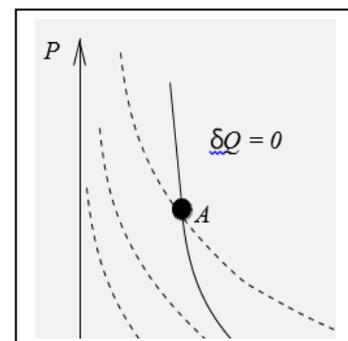
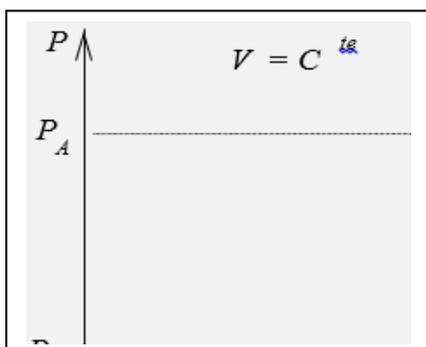
Dans les transformations isothermes, isobares et isochores l'échange d'énergie entre le système et l'environnement se fait toujours avec échange de chaleur et de travail avec l'extérieur, sauf dans le cas de la transformation isochore où le travail des forces de pression est nul.

**1.19. Transformation adiabatique**

Si le système est thermiquement isolé, le seul échange avec l'extérieur se fait uniquement sous forme de travail. La transformation qui s'effectue dans ces conditions s'appelle transformation adiabatique.

**Remarque :**

Quand on se déplace de A vers B, le système se refroidit la pression, le volume et la température varient simultanément. Les courbes représentatives d'une transformation adiabatique sont appelées courbes isentropiques



# Chapitre 5

## Le premier principe de thermodynamique

### 1.1. Systèmes fermés

#### Principe de l'équivalence : mise en évidence

Il existe dans la nature des phénomènes qui mettent en jeu à la fois des échanges de travail mécanique et de chaleur. Ces deux grandeurs ne se conservent pas séparément mais apparaissent liées l'une à l'autre. Exemples :

1. Les freins d'un véhicule qui descend une pente, à vitesse constante s'échauffent. Les forces extérieures (forces de pesanteur) fournissent au système un travail qui se transforme en chaleur.
2. Dans les machines thermiques, il y a transformation continue de chaleur en travail mécanique.
3. Les phénomènes de frottement transforment le travail en chaleur.

#### Principe de l'équivalence : énoncé 1

Quand un système revient à son état initial en effectuant un cycle de transformations dans lesquelles il n'échange que du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur,

- S'il a reçu du travail, il a fourni de la chaleur au milieu extérieur
- S'il a reçu de la chaleur, il a fourni du travail au milieu extérieur

Il existe un rapport constant  $J$  entre les valeurs absolues des quantités de travail  $W$  et de chaleur  $Q$  échangées :

Le travail  $W$  s'appelle énergie mécanique,

La quantité  $J*Q$  s'appelle énergie calorifique.

$J$  se nomme équivalent mécanique de l'unité de quantité de chaleur. On montre que :

#### Principe de l'équivalence : énoncé 2

Dans un cycle fermé réalisé avec uniquement des échanges de travail et de chaleur, la somme algébrique des énergies mécanique et calorifique reçues ou cédées par le système est nulle.

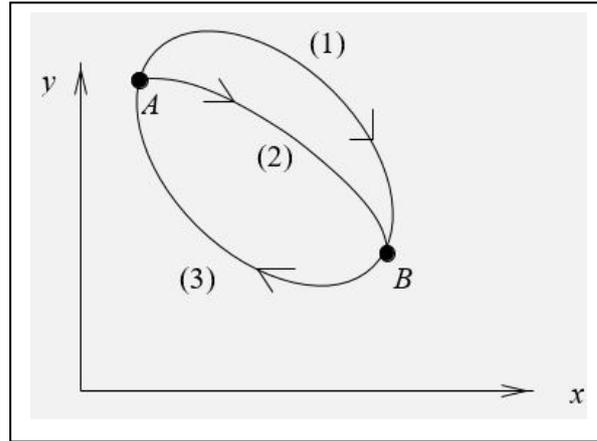
Ou encore :

### 1.2. Principe de l'état initial et de l'état final

Considérons les deux cycles suivants :

→ A(1)B(3)A

→ A(2)B(3)A



**Figure 5.1** : Principe de l'état initial et de l'état final

Pour chacun des deux cycles appliquons le principe d'équivalence :

→ Cycle A(1)B(3)A :

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0 \text{ Equation 5.1}$$

→ cycle A(2)B(3)A :

$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0 \text{ Equation 5.2}$$

Soit :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 \text{ Equation 5.3}$$

Lorsqu'un système évolue d'un état initial A vers un état final B, la somme algébrique des énergies mécaniques et calorifiques reçues ou cédées par le système à l'extérieur ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi pour aller de A en B.

$W + Q$  ne dépend pas du chemin suivi

### 1.3. Energie interne : définition

La quantité  $W + Q$ , homogène à un travail, mesure la variation d'énergie interne du système  $\Delta U$ . On ne tient pas compte des énergies cinétique et potentielle.

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q \text{ Equation 5.6}$$

$\Delta U = U_B - U_A$  ne dépend que des états A et B et non du chemin suivi.

### 5.4. Applications du premier principe

#### 1. Système isolé :

$$W = 0, Q = 0 \Rightarrow \Delta U = U_B - U_A = W + Q = 0 \text{ Equation 5.4}$$

#### 2. Transformation isochore :

$$\Delta U_V = U_B - U_A = Q_V$$

#### Remarque :

Considérons la transformation inverse d'une transformation isochore. On aura :

$$\Delta U_V = U_{A \rightarrow B} = Q_V$$

Et donc :

$$U_{B \rightarrow A} = -Q_V \text{ Equation 5 ;5}$$

**Conclusion :**

La quantité de chaleur fournie à un système au cours d'une transformation isochore est égale à la quantité de chaleur qu'il cède pendant la transformation inverse.

**Application :**

Lorsqu'il y a échange de chaleur sans échange de travail (transformation isochore) entre deux parties d'un même système, la quantité de chaleur reçue par l'une des parties est égale à celle cédée par l'autre partie.

En effet :

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q = \Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$$

Soit :

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0 \text{ Equation 5.6}$$

**3. Transformation isobare**

La variation d'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta W + \Delta Q_P \text{ Equation 5.7}$$

**5.5. Fonction enthalpie**

La chaleur  $\Delta Q_P$  échangée par le système au cours d'une transformation isobare est égale à :

$$\Delta Q_P = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

Posons :

$$H = U + PV \text{ fonction enthalpie Equation 5.8}$$

$$\Delta Q_P = H_2 - H_1 \text{ Equation 5.9}$$

Remarque :

Comme l'énergie interne U, H est une fonction d'état. Elle s'exprime en Joules.

La variation d'enthalpie  $\Delta H$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final : pour un cycle, on aura

## Bibliographie

2. Bernard Brunhes « La dégradation de l'énergie », Paris, E. Flammarion, coll. « Bibliothèque de philosophie scientifique », 1908 (réimpr. éd. Flammarion, coll. Champs n°251, 1991), 394 p.
3. Bernard Diu « Les atomes existent-ils vraiment », Paris, O. Jacob, coll. « Sciences », 1997, 321 p. (ISBN 978-2-738-10421-2)
4. Philippe Depondt « L'entropie et tout ça : le roman de la thermodynamique », Paris, Cassini, coll. « Le Sel et le Fer », 2001, 311 p. (ISBN 978-2-842-25044-7).
5. P. W. Atkins (trad. F. Gallet) « Chaleur et désordre : le deuxième principe de la thermodynamique », Paris, Pour la Science Diffusion Belin, coll. « Univers des Sciences », 1987, 214 p. (ISBN 978-2-902-91840-9, OCLC 20448357). Par le célèbre professeur de Chimie-Physique de l'Université d'Oxford, un remarquable ouvrage de vulgarisation de la thermodynamique des points de vue macroscopique et microscopique. Destiné aux étudiants de premier cycle universitaire.
6. Thermodynamiques fondements et applications, J.-P. Perez, 2ème Edition, Masson, Paris, 1997
7. Thermodynamique, Michell Pullicino, Nathan, Classe prépa
8. Physique Mécanique, thermodynamique, électricité, ondes, optique, Sophie Cantin-Rivière, Cyril Pailler-Mattei, Françoise Perrot, Anne-Laure Valette, 2ème Edition, Dunod, 2012
9. Chemical Thermodynamics An Introduction, Erno" Keszei, Springer Heidelberg Dordrecht London New York 2012.
10. Cinétique enzymatique, Athel Cornish-Bowden, Marc Jamin, Valdur Saks, Collection Grenoble Sciences, EDP Sciences, 2005
11. Les bases de la thermodynamique, Jean-Noël Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé, Hubert Debelle fontaine, 3ème Edition, Dunod, 2005, 2010, 2015
12. Chimie générale tout le cours en fiches Licence • PACES • CAPES, Sous la direction d'Alain Sevin, Dunod 2016
13. Mécanique Appliquée, Résistance des matériaux Mécanique des fluides Thermodynamique, DUNOD.Paris.2009
14. Basic Chemical thermodynamics , E Brian Smith, Imperial College Press 2004 10- Thermodynamique chimique, Mehmet Ali OTURAN, Marc ROBERT, Presses Universitaires de Grenoble 1997
15. Cours, exercices et problèmes résolus de thermodynamique chimique, Belhachemi .B , Office des Publications Universitaires, 2011
16. Technique de l'ingénieur, thermodynamique chimique, Jean-Pierre CORRIOU, Ecole centrale de Paris

## Ouvrages de référence

2. Pierre Infelta et Michael Graetzel, « Thermodynamique principes et applications », Boca Raton, Brown Walker Press, 2006 (réimpr. 2010), 454 p. (ISBN 978-1-581-12995-3). Problèmes avec solutions. Avec Thermodynamique statistique. (ISBN 1-58112-994-7) (livre électronique, ebook).
3. Georges Gonczi, « Comprendre la thermodynamique : cours avec exercices résolus et commentés » : niveau Licence, Paris, Ellipses, coll. « Physique-LMD, Universités-Écoles d'ingénieurs », 2005, 260 p. (ISBN 978-2-729-82363-4).
4. Georges Bruhat, A Kastler (prix nobel physique 1966 pompage optique utile au développement des lasers), R Vichnievsky et al., « Cours de physique générale: à l'usage de l'enseignement supérieur scientifique et technique », Paris, Masson, 1968, 6<sup>e</sup>éd., 887 p.
5. Yves Rocard, « Thermodynamique », Paris, Masson, 1967, 2<sup>e</sup> éd. (1<sup>re</sup>éd. 1952), 551 p. .
6. Prigogine et Isabelle Stengers, « La nouvelle alliance : métamorphose de la science », Paris, Gallimard, coll. « Folio/essais » (no 26), 1986, 439 p. (ISBN 978-2-070-32324-1 et 2-070-32324-2), p. 400. Histoire de la naissance de la thermodynamique et du concept d'entropie et d'irréversibilité en physique.

## Initiation à la thermodynamique statistique

1. Frederic Reif, « Physique statistique », Cours de Physique de Berkeley (vol. 5), Armand Colin (1972) 398 pp. réédité par Dunod. Ce volume 5 du célèbre Cours de Physique de Berkeley des années 1960 est un incontournable. Introduction accessible à un étudiant du premier cycle universitaire.
2. Bernard Jancovici, « Thermodynamique et physique statistique », Ediscience (1969) 186 pp. Réédité (sans les exercices) par Nathan Université dans sa collection 128 Sciences (1996) 128 pp. Ce petit ouvrage est un cours d'introduction à la thermodynamique via la physique statistique élémentaire.
3. Percy W. Bridgman, “The Nature of Thermodynamics”, Harvard University Press (1941) 230 pp. Réflexions sur le sens des 2 principes de la thermodynamique. L'auteur, Bridgman, a reçu le prix Nobel de physique 1946 pour ses travaux sur les fortes pressions.
4. Mark W. Zemansky et Richard H. Dittman, “Heat and thermodynamics: an intermediate textbook”, Auckland Singapore, McGraw-Hill, 1981, 6<sup>e</sup>éd. (1<sup>re</sup> éd. 1937), 544 p. (ISBN 978-0-070-66647-4). La première moitié de ce volume est un cours de thermodynamique purement macroscopique selon une approche expérimentale : le point de départ est le concept de température usuelle. Ce livre constitue une mine d'applications. Cette première partie de

l'ouvrage est accessible au niveau du premier cycle universitaire. (La seconde moitié du livre est consacrée à l'approche de la thermodynamique via la physique statistique. Cette partie est plutôt du niveau du second cycle universitaire.)

5. Herbert B. Callen, “Thermodynamics and an introduction to thermostatistics”, New York, John Wiley & Sons, 1985, 2<sup>e</sup>éd., 493 p. (ISBN 978-0-471-86256-7 et 978-0-471-61056-4). Ce livre est le compagnon idéal de l'ouvrage précédent. En effet, la première partie (2/3) de ce volume est un cours de thermodynamique purement macroscopique selon une approche axiomatique : les postulats sont énoncés dès le premier chapitre, le concept de température en est déduit au chapitre suivant. Cette première partie de l'ouvrage est accessible au niveau du premier cycle universitaire, quoique certains développements formels soient d'un niveau plus élevé. (La seconde partie (1/3) du livre est consacrée à l'approche de la thermodynamique via la physique statistique. Cette partie est plutôt du niveau du second cycle universitaire.)
6. Ryogo Kubo, “Thermodynamics”, John Wiley & Sons (1960) pp.
7. A.B. Pippard, “Elements of Classical Thermodynamics” - For Advanced Students of Physics, Cambridge University Press (1957) 173 pp. Réédition : avril 2004) (ISBN 0-521-09101-2).

### **Niveau second cycle universitaire**

1. Bernard Diu, Claudine Guthmann, Danielle Lederer et al., « Éléments de physique statistique », Paris, Hermann, 2014, 1028 p. (ISBN 978-2-705-68531-7).
2. Roger Balian, « Du microscopique au macroscopique » : cours de physique statistique de l'École polytechnique, Palaiseau Paris, École polytechnique Ellipses, 1982, 639 p., 2 vol. (ISBN 978-2-729-89000-1 et 978-2-729-89001-8).
3. Frederic Reif, “Fundamentals of statistical and thermal physics”, New York, McGraw-Hill, 1965, 651 p. (ISBN 978-0-070-51800-1).
4. Linda E. Reichl, “A modern course in statistical physics”, New York, John Wiley & Sons, 1998, 2e éd., 822 p. (ISBN 978-0-471-59520-5).
5. Kerson Huang, “Statistical mechanics”, New York, John Wiley & Sons, 1987, 2e éd., 493 p. (ISBN 978-0-471-81518-1 et 978-0-471-85913-0).
6. Ryōgo Kubo, Hiroshi Ichimura, Tsunemaru Usui et Natsuki Hashitsume, “Statistical mechanics” : an advanced course with problems and solutions, Amsterdam New York, North Holland, coll. « personallibrary », 1988 (1re éd. 1965), 425 p. (ISBN 978-0-444-87103-9).
7. Alexandre Khintchine (trad. G. Gamow), “Mathematical foundations of statistical mechanics” [« Matematicheskie osnovaniia statisticheskoi mekhaniki »], New York, Dover Publications, 1949 (ISBN 978-0-486-60147-2).

## Un peu d'histoire

1. Anouk Barberousse, « La Mécanique statistique. De Clausius à Gibbs, coll. « Histoire des sciences », Belin, 2002, 240 p. (ISBN 2-7011-3073-5).
2. Stephen G. Brush (de), “The Kind of Motion we call Heat - A History of the Kinetic Theories of Gases in the 19th Century” (2 vols.), North-Holland, 1976. vol. 1 : Physics and the Atomists (ISBN 0-444-87008-3), 300 p. vol. 2 : Statistical Physics and Irreversible Processes (ISBN 0-444-87009-1), 470 p.
3. Carlo Cercignani, Ludwig Boltzmann : “the man who trusted atoms”, Oxford New York, Oxford University Press, 1998, 329 p. (ISBN 978-0-198-50154-1 et 978-0-198-57064-6).
4. Paul Ehrenfest et Tatiana Ehrenfest, “The conceptual foundations of the statistical approach in mechanics”, New York, Dover Publications, 1990, 114 p. (ISBN 978-0-486-66250-3). Réédition d'un article classique paru initialement en 1912 (en allemand). Niveau second cycle universitaire. Il existe une version française de ce texte, parue en 1915, dans le tome IV (Mécanique) de l'Encyclopédie des sciences mathématiques pures et appliquées, dont l'intitulé exact est le suivant : « Exposé, d'après l'article allemand de P. Ehrenfest et T. Ehrenfest (Leyde) par E. Borel (Paris) ». Réédition Jacques Gabay, 1991 (ISBN 2-87647-114-0).
5. Peter M. Harman, Energy, “Force & Matter – The Conceptual Developments of 19th Century Physics”, Cambridge University Press, 1982.
6. Peter M. Harman, “The Natural Philosophy of James-Clerk Maxwell”, Cambridge University Press, 1998, 232 p. (ISBN 0-521-00585-X).
7. Robert Locqueneux, « Préhistoire et histoire de la thermodynamique classique (une histoire de la chaleur) », Cahiers d'histoire et de philosophie des sciences, no 45, Société française d'histoire des sciences et des techniques, décembre 1996, 333 p. (ISSN 0221-3664).
8. Jean-Pierre Maury, « Carnot et la machine à vapeur, Paris, PUF, coll. « Philosophies », 1986, 127 p. (ISBN 978-2-130-39880-6). Histoire du développement des machines à vapeur depuis leur naissance au XVIIe siècle jusqu'aux travaux théoriques de Carnot (Réflexions sur la puissance motrice du feu - 1824) qui posent les fondements de la thermodynamique.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة أحمد دراية - أدرار  
كلية علوم المادة و الرياضيات والإعلام الألي



## شهادة إفاة

يشهد رئيس اللجنة العلمية لقسم علوم المادة وبناء على محضر اللجنة العلمية لقسم علوم المادة رقم  
03/2023 المؤرخ في 15/06/2023. بأن:

الدكتور: سقماش منير

المولود بتاريخ : 26 - 01-1990 بولاية بسكرة

الرتبة : أستاذ محاضر أ

قد قدم مطبوعة محاضرات في المقياس " Thermodynamique chimique " تحتوي على 56  
صفحة موجهة لطلبة السنة الثانية ليسانس كيمياء ، تم إعتمادها على مستوى اللجنة العلمية للقسم

سلمت هذه الشهادة للمعني بطلب منه لإستعمالها في حدود مايسح به القانون

أدرار يوم 12/05/2024

رئيس اللجنة العلمية



د. سليمان سعييد

رئيس اللجنة العلمية لقسم علوم المادة

[Handwritten signature in blue ink]