

A- Introduction au cours de Thermodynamique

La Thermodynamique est l'étude des échanges d'énergie ou de matière.

I Définitions – généralités :

I-1 Système thermodynamique :

système : portion de l'espace délimité par une surface fermée, qui peut être réelle ou fictive.
La définition d'un système amène donc à distinguer un intérieur et un extérieur au système. L'intérieur constitue le système lui-même, l'extérieur correspond au reste de l'univers (on ne prend effectivement en compte que la partie de l'extérieur ayant une interaction avec le système).

exemple : un cylindre fermé contient un gaz. Le système constitué du gaz est délimité par les parois du cylindre et du piston. Si l'on ouvre une soupape, une partie du gaz peut s'échapper du cylindre, le système « gaz contenu avant ouverture de la soupape » est alors délimité par une surface fictive.

Système isolé : qui n'est soumis à aucune influence du milieu extérieur, qui n'a aucun échange avec l'extérieur : ni échange d'énergie, ni échange de matière.

Système fermé : système n'échangeant pas de matière avec l'extérieur, mais pouvant échanger de l'énergie, sous forme de travail mécanique, d'énergie électrique, de transfert thermique (chaleur)...

Système ouvert : échangeant de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.

exemple : une cocotte minute est un système fermé avant ouverture de la soupape ; elle devient un système ouvert à la mise en rotation de la soupape.

I-2 Description d'un système – variables d'état :

La description d'un système nécessite la définition d'un certain nombre de grandeurs physiques mesurables, appelées *variables*.

C'est l'expérience qui permet de déterminer le nombre de variables nécessaires à la définition de l'état d'un système donné, ainsi que le cadre théorique dans lequel s'inscrit l'étude.

Ainsi, la définition de l'état de la vapeur d'eau contenue dans notre cocotte-minute peut se faire au moyen de quelques variables macroscopiques : pression p , température T , volume V , mais on peut aussi considérer dans une étude microscopique la position et la vitesse de chacune des molécules d'eau (on ne prendra alors qu'un point de vue statistique sur ces variables).

L'état macroscopique d'un système donné est donc fixé par la valeur de quelques variables d'état, permettant à un expérimentateur de reconstituer un système dans un état identique.

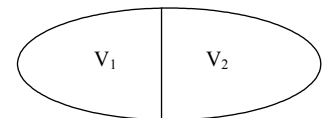
Variable extensive : proportionnelle à la quantité de matière ou au volume de la portion homogène de système considéré.

exemple : V , m , nombre de moles n , charge électrique q , énergie...

Dans un système homogène, on peut définir la valeur molaire d'une grandeur extensive G , G_m correspondant à un échantillon de 1 mole pris dans le système. Pour n moles : $G = n \cdot G_m$.

Les variables extensives sont additives.

$$G_{\text{tot}} = G_1 + G_2$$



Variable intensive : indépendante de la quantité de matière considérée. Le rapport de deux variables extensives conduit à une variable intensive.

exemple : P , T , masse volumique $\rho = m/V$, concentration molaire $c = n/V$.

Définissons quelques adjectifs :

Uniforme : ayant même valeur dans tout l'espace (contraire : *non uniforme*).

Constant : gardant même valeur à tout instant (contraire : *variable*).

Homogène : ayant même propriétés en tout points (contraire : *hétérogène*) ; pas de discontinuité des propriétés physiques dans le système.

Isotrope : de même caractéristique quelle que soit la direction de l'espace considérée (contraire : *anisotrope*).

Un système peut se décomposer en parties homogènes nommées *phases*. Le système ne présente pas de discontinuité de ses variables intensives au sein d'une même phase (masse volumique, indice de réfraction...). On distingue couramment des phases solides, liquides, gazeuses dans les systèmes thermodynamiques.

II Equilibre thermodynamique :

Un système est en *équilibre thermodynamique* quand toutes ses variables d'état restent constantes au cours du temps et en tout point du système. L'équilibre suppose de plus l'absence de transfert d'énergie ou de matière entre le système et l'extérieur.

- Si le système est isolé :

l'équilibre sera obtenu quand on aura uniformité des variables intensives (P, T, ρ, c...) en tout point du système. Une hétérogénéité serait à l'origine de phénomènes de transport de matière ou d'énergie au sein du système, créant un déséquilibre.

remarque : le problème est un peu plus compliqué en présence d'un champ de force extérieur (typiquement le champ de pesanteur) : la présence de ce champ de force créera un gradient de la grandeur intensive concernée à l'équilibre.

exemple : sucre dans le fond d'un verre d'eau. la différence de densité entre l'eau pure et l'eau sucrée crée en présence de la pesanteur un gradient de concentration dans le verre.

- Si le système n'est pas isolé :

l'équilibre avec le milieu extérieur impose des relations d'équilibre entre les variables d'état du système et des paramètres extérieurs.

exemple : gaz dans un cylindre, de section S fermé par un piston de masse m.

L'équilibre thermodynamique se traduit par :

- l'équilibre mécanique : la résultante des forces exercées sur le piston doit être nulle.

Inventaire des forces : poids du piston : $\vec{m}\vec{g} = mg\vec{e}_z$

force pressante due à la pression atmosphérique : $\vec{F}_{atm} = P_{atm} \cdot S\vec{e}_z$

force pressante due au gaz situé dans le cylindre : $\vec{F}_{gaz} = -P_{gaz} \cdot S\vec{e}_z$

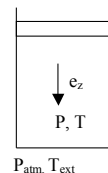
$$\sum \vec{F} = \vec{0} \quad \text{d'où : } P_{gaz} = P = P_{atm} + mg/S$$

Un déséquilibre mécanique amènerait un déplacement du piston (s'il est mobile). Le système échangerait alors de l'énergie avec l'extérieur, sous forme d'un travail mécanique. Son état évoluerait.

- l'équilibre thermique : $T_{int} = T = T_{ext}$

Un déséquilibre thermique entraînerait un échange d'énergie par interaction thermique (si le système n'est pas calorifugé), amenant l'évolution de l'état du système.

Cas de *l'état stationnaire* : c'est un état hors équilibre particulier. Les variables d'état du système restent constantes, ceci étant réalisé par le fait que l'extérieur impose au système un flux de matière ou d'énergie. *exemple* : radiateur en régime permanent (ou régime stationnaire).



III Transformations d'un système :

On a *transformation* lorsqu'il y a évolution des variables d'état. Une transformation a lieu d'un *état initial* (EI) à un *état final* (EF), ces états étant définis par les valeurs des variables d'état.

Ces états peuvent être des états d'équilibre (ce sera généralement le cas dans nos études).

Fondamentalement, une transformation réelle sera provoquée par un déséquilibre.

Une transformation entre deux états donnés peut s'effectuer selon plusieurs *chemins thermodynamiques*, c'est à dire qu'il existe plusieurs façon différentes de faire évoluer les variables d'état pour mener le système de l'état initial (EI) à l'état final (EF).

III-1 Chemin quasi-statique :

Un chemin *quasi-statique* (QS) suit une succession d'états d'équilibres infiniment voisins.

- Il doit y avoir continuité des variables d'état.
- la transformation QS doit être suffisamment lente pour que les variables du système aient le temps à chaque instant, de s'ajuster aux conditions d'équilibre imposées par l'extérieur, et restent bien définies et uniformes dans le système.

exemple : compression QS ou non QS

Un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston, est soumis aux transformations suivantes :

(a) On pose directement une masse M sur le piston. La pression extérieure P_{ext} qui représente la pression résultant des contraintes externes au système, exercées à l'interface système / extérieur, passe brutalement de $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} + mg/S$ à $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} + mg/S + Mg/S$, m étant la masse du piston et S la section du cylindre.

N.B. : P_{ext} n'est pas la pression P_{atm} régnant à l'extérieur du système ; P_{ext} intègre par exemple le terme mg/S traduisant l'effet du poids du piston en terme de pression.

Pendant la transformation $P \neq P_{\text{ext}}$: on n'a pas équilibre mécanique pour le piston. Le chemin suivi est non quasi-statique.

(b) Une trémie disposée au dessus du piston laisse s'écouler lentement du sable (grain à grain). La compression du gaz sera très progressive : à tout instant $P = P_{\text{ext}}$; l'équilibre thermique peut s'établir au fur et à mesure de l'avancement. Le chemin suivi est quasi-statique.

La transformation QS représente donc le cas limite d'une transformation réelle infiniment lente. On peut faire une analogie avec la mise en mouvement mécanique d'un objet, qui nécessite de fait un déséquilibre

$\sum F_{\text{ext}} \neq 0$, mais qui peut être minime ...

III-2 Chemin irréversible :

Une transformation *irréversible* indique de façon non ambiguë le sens d'écoulement du temps. On ne peut pas renverser le sens des échanges de matière ou d'énergie sans modifier la nature du système.

Les causes d'irréversibilité sont :

- l'existence d'un déséquilibre mécanique ou thermique. Le fait que le chemin suivi soit non Quasi-Statique suffit à le rendre irréversible

- les phénomènes amenant une dissipation d'énergie ou de matière :
 - o flux de matière ou de chaleur dus à des hétérogénéités de concentration ou de température (sel dilué dans l'eau ; mélange eau chaude – eau froide...)
 - o frottements mécaniques, transformant un travail mécanique en transfert thermique (chaleur) amenant un échauffement des parties en contact
 - o frottement visqueux (fluides), solides déformables
 - o effet Joule

Notons que les phénomènes dissipatifs sont tous liés à une dissipation d'énergie ou de matière c'est à dire à une *désorganisation* du système.

- les phénomènes d'hystérésis : pour lesquels l'état du système ne dépend pas seulement des contraintes imposées par l'extérieur mais aussi de l'histoire du système
 - o exemple : hystérésis magnétique, permettant l'enregistrement sur bande magnétique audio ou vidéo.
 - o exemple : bleuissement irréversible d'une casserole posée sur la gazinière.

III-3 Chemin réversible :

La transformation réversible est une transformation hypothétique : les transformations réelles sont toutes irréversibles. Certaines pourront néanmoins être considérées comme réversibles par approximation, en négligeant l'incidence des phénomènes créant l'irréversibilité (déséquilibre mécanique ou thermique, frottements...).

Un chemin *réversible* doit être quasi-statique ; il doit de plus ne pas mettre en jeu de phénomènes dissipatifs ou de phénomènes d'hystérésis. La transformation doit donc être quasi-statique et renversible.

Une transformation réversible est toujours quasi-statique, mais la réciproque est fautive : une transformation quasi-statique peut ne pas être réversible.

III-4 Transformations et chemins particuliers :

Transformation *cyclique* : telle que l'état initial (EI) et l'état final (EF) soient identiques. Cela ne pose aucune condition sur le chemin suivi.

Transformations selon des *chemins particuliers* :

Transformation *isochore* : le volume du système doit rester invariant : $V = \text{cste}$. Réalisé concrètement par des systèmes délimités par des parois rigides.

Transformation *isotherme* : la température reste constante durant la transformation : $T = \text{cste}$. Ce processus sera réalisé en maintenant le système en équilibre thermique avec un thermostat de température T_{th} , ce qui suppose une évolution suffisamment lente pour que les échanges thermiques maintiennent l'équilibre thermique $T = T_{\text{th}}$ à tout instant.

Thermostat : entité physique capable d'échanger de l'énergie avec le système par interaction thermique, sans que cela ne fasse varier sa propre température. (exemple : atmosphère, bain thermostaté...)

Transformation *isobare* : la pression du système ne varie pas : $P = \text{cste}$. On maintient le système en équilibre mécanique avec l'extérieur ; la pression extérieure P_{ext} (qui représente la pression résultant des contraintes externes au système) étant elle-même invariante. Là aussi l'évolution ne doit pas être trop rapide.

Transformation *adiabatique* : sans transfert thermique, c'est à dire sans transfert d'énergie par interaction thermique (pas d'échange de chaleur). Réalisé en pratique en isolant thermiquement, en calorifugeant, le système, ou dans le cas de transformations rapides (les échanges de chaleur sont lents ; ils n'auront pas le temps de se faire de façon notable si le processus est très bref).

Transformation *monotherme* : La température du système peut évoluer durant la transformation, mais la température extérieure T_{ext} sera invariante : $T_{\text{ext}} = \text{Cste}$.

En général ce type de transformation sera réalisé par un processus où le système n'a de contact thermique qu'avec un seul thermostat, mais sans que l'on ait équilibre thermique avec le système. $T \neq T_{\text{ext}}$ durant la transformation.

Transformation *monobare* : Le système reste en contact mécanique avec une pression extérieure invariante $P_{\text{ext}} = \text{Cste}$ (atmosphère par exemple), mais sans que l'on ait forcément équilibre mécanique durant la transformation. La pression $P \neq P_{\text{ext}}$ du système pourra évoluer durant cette transformation. exemple : lorsque l'on pose directement une masse M sur un piston, la pression extérieure P_{ext} passe brutalement de $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} + mg/S$ à $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} + mg/S + Mg/S$, m étant la masse du piston et S la section du cylindre. Elle vaut donc $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} + mg/S + Mg/S$ pendant toute la transformation, qui s'avère donc monobare.

IV Equation d'état :

Comme son nom l'indique, cette équation relie entre elles les variables d'état.

exemple : les gaz aux conditions usuelles répondent à l'équation d'état du Gaz Parfait :

$$P.V = nRT \quad \text{avec } R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}. \text{ (constante des gaz parfaits).}$$

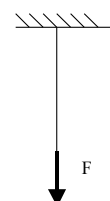
En fixant la valeur de deux des trois variables d'état (P, V, T) d'un tel gaz, la valeur de la troisième est déterminée.

L'équation d'état diminue donc le nombre de degrés de liberté du système (variables indépendantes).

Le nombre de variables d'état peut évoluer selon le contexte expérimental. En fait, une variable qui était fixée dans un contexte expérimental donné, ou du moins dont les variations étaient trop faibles pour percevoir son incidence sur l'état du système, peut être révélée dans un contexte différent.

exemple :

Sous l'effet d'une force de traction F , un fil métallique de longueur L va s'allonger. Dans le domaine d'élasticité du fil, on peut établir expérimentalement la relation : $F = k.(L - L_0)$ qui constitue l'équation d'état du fil, avec pour variables d'état F et L ; (L_0 est la longueur du fil pour $F = 0$).
 F et L étant reliées par l'équation d'état, il n'y a qu'une seule variable indépendante.



Si on ajoute un dispositif permettant de chauffer le fil, il devient possible de faire notablement varier sa température. Il s'avère alors qu'à une valeur fixée de F le fil va s'allonger lorsque sa température T augmente.

Le système est maintenant décrit par trois variables d'état : F, L et T. On peut construire une nouvelle équation d'état les reliant, de forme : $f(F, L, T) = 0$