

Thermodynamique 1 : Notions fondamentales

École Centrale Pékin

2019-2020 Année 3

Table des matières

1	Introduction	2
1.1	Pourquoi la thermodynamique?	2
1.2	Un tout petit peu de physique statistique	2
1.3	Point de vue de la thermodynamique	4
2	Définitions	5
2.1	Système Thermodynamique	5
2.2	Variables d'état	6
2.3	Grandeurs intensives et extensives	6
3	Équilibre Thermodynamique	8
3.1	Équilibre thermodynamique	8
3.2	Équation d'état	10
4	Transformation d'un système	12
4.1	Quelques transformations classiques	13
5	Outils mathématiques : Fonctions de plusieurs variables et relations thermodynamiques	13

Vocabulaire utile :

- Température
- Physique Statistique
- Macroscopique/Microscopique
- Transformation
- Compression
- Dilatation

1 Introduction

1.1 Pourquoi la thermodynamique ?

On fait appel à la *thermodynamique* (热力学) dès que la description d'un système et de ses propriétés nécessite de faire intervenir la *température* (温度) et les *transferts thermiques* (传热).

■ Les atomes et molécules constituant un objet macroscopique sont soumis aux lois de la mécanique : les propriétés de ces objets devraient donc pouvoir être entièrement décrits par la mécanique.

Cependant, si l'on veut décrire avec la mécanique le mouvement des particules dans un litre d'air, il faut connaître toutes les positions et vitesses des particules. Or 1 L d'air à 0°C et à une pression de 1 bar ($= 10^5 \text{ Pa} = 10^3 \text{ hPa}$) contient environ 10^{22} molécules qui changent de directions toutes les 10^{-10} s !

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \quad 1 \text{ hPa} = 10^2 \text{ Pa} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{Pression moyenne de l'atmosphère} \approx 1013 \text{ hPa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar}$$

■ Il est impossible de gérer tant de données, même avec un super-ordinateur. De plus, a-t-on vraiment besoin de toutes ces informations ? Quand on étudie un gaz contenu dans une bouteille, on veut connaître sa pression P , sa température T , le volume qu'il occupe V , sa quantité de matière n ...

On a généralement besoin de connaître seulement un **petit nombre de grandeurs macroscopiques** pour décrire un système physique. La position et la vitesse de chaque particule à chaque instant sont des **grandeurs microscopiques**.

Quand peut-on se passer de la description microscopique et ne garder que quelques grandeurs macroscopiques (P, T, V, \dots) pour décrire correctement un système ?

1.2 Un tout petit peu de physique statistique (统计物理)

Considérons un gaz et repérons une molécule en particulier. Un expérimentateur cherche à calculer l'énergie cinétique $e \triangleq \frac{1}{2}mv^2$ de la molécule. Il va procéder ainsi :

- il réalise p mesures de l'énergie cinétique e (notées e_k où $k \in [1; p]$) de la même molécule ;
- il réalise un histogramme des valeurs de e qu'il mesure et du nombre de fois qu'il mesure e (à $\pm \frac{e}{2}$ près, cf. figure 1) ;
- il conclut que :

$$e \in \left[e_m - \frac{\Delta e}{2}; e_m + \frac{\Delta e}{2} \right]$$

La valeur moyenne e_m de e est définie par :

$$e_m = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p e_{k\text{-ième mesure}}$$

L'écart-type Δe de e est défini par :

$$\Delta e \triangleq \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{k=1}^p (e_{k\text{-ième mesure}} - e_m)^2}$$

L'écart-type nous donne l'écart des valeurs obtenues par rapport à la valeur moyenne e_m : **pour une moyenne fixée, plus l'écart-type est grand, plus l'histogramme est plat et étalé.**

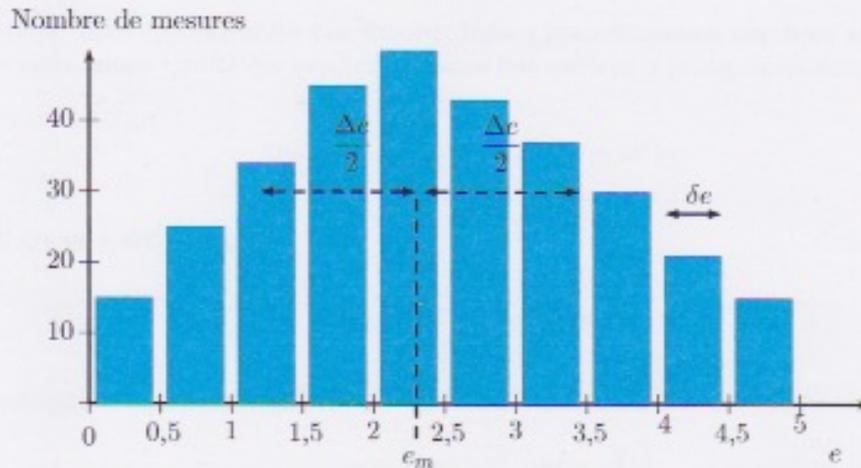


FIGURE 1 – Histogramme des mesures de e pour une particule.

La mesure n'a de sens que si $\Delta e \ll e_m$. Dans cet exemple, à cause de l'agitation thermique, moyenne et écart-type sont du même ordre de grandeur ($\frac{\Delta e}{e_m} \sim 1$). La valeur moyenne e_m de l'énergie d'une particule n'est pas une information pertinente.

Considérons maintenant le gaz dans son ensemble. Sous certaines hypothèses d'homogénéité et d'équilibre, on peut dire qu'il est constitué de N molécules équivalentes et indépendantes repérées par l'indice i :

Leurs énergies cinétiques ont même moyenne e_m et même écart-type Δe . L'énergie cinétique du gaz est définie par $E \triangleq \sum_{i=1}^N e_i$. On peut montrer mathématiquement¹ que :

- la valeur moyenne E_m de l'énergie cinétique du gaz est

$$E_m = N e_m$$

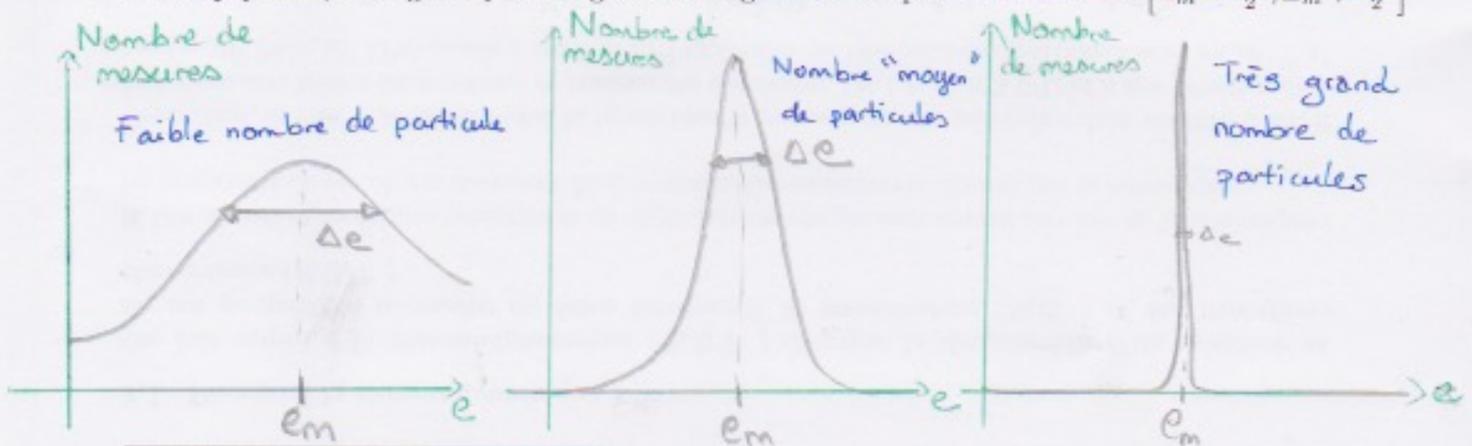
- l'écart-type ΔE de l'énergie cinétique du gaz est

$$\Delta E = \sqrt{N} \Delta e$$

On a alors

$$\frac{\Delta E}{E_m} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta e}{e_m} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Pour le physicien, cela signifie que l'énergie totale du gaz E est compris dans l'intervalle $\left[E_m - \frac{\Delta E}{2}; E_m + \frac{\Delta E}{2} \right]$



1. À l'aide de la loi des grands nombres appelé aussi théorème central limite.

Les variables thermodynamiques (P, V, T, \dots) résultent donc du *comportement collectif* de particules. Dans ce cours, nous ne parlerons que de la thermodynamique d'un système sans se préoccuper de l'aspect statistique. Vous verrez plus en détails le passage de la mécanique à la thermodynamique en cours de physique statistique (cours de 5ème année).

1.3 Point de vue de la thermodynamique

■ Avec les hypothèses que $N \gg 1$ et que le système est homogène et à l'équilibre thermodynamique, on n'est pas obligé de décrire le système avec la physique statistique. On se contente de ne garder seulement que les valeurs moyennes des grandeurs... Cela permet de **décrire notre système thermodynamique avec un très petit nombre de paramètres**.

Plusieurs questions se posent déjà :

- Qu'est ce qu'on entend par "un système thermodynamique" ?
- Que signifie "être à l'équilibre thermodynamique" ?
- Quels sont les variables thermodynamiques qui permettent de décrire un système ?
- Qu'est ce que la température d'un système ? Comment la définir rigoureusement ?

Nous allons répondre à la plupart de ces questions dans ce chapitre d'introduction, cependant nous ne définirons rigoureusement la température que dans le chapitre 3.

Pour la suite du chapitre, nous allons prendre comme exemple l'équation des gaz parfait

$$PV = nRT$$

avec :

- P désigne la pression (unité : le pascal (Pa));
- V désigne le volume occupé par le gaz (unité : le mètre-cube (m^3));
- n désigne la quantité de matière contenue dans le gaz (unité : la mole (mol));
- $R = N_A \cdot k_B$ désigne la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- T désigne la température (unité : le kelvin (K)).

 **Exercice :** Démontrer l'homogénéité de cette formule.

$$[PV] = \left[\frac{F}{S} \right] L^3 = MLT^{-2} \cdot L = ML^2 T^{-2} = [\text{Energie}]$$

$$[nRT] = \text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} = \text{J} = [\text{Energie}]$$

Les deux termes sont bien homogènes à une énergie.

Nous démontrerons également cette relation plus tard dans le cours.

Nous utiliserons également connu la notion intuitive de température, celle dont on fait l'expérience tous les jours, et entres autres, le fait que lorsque deux systèmes sont à des températures différentes, il vont échanger de l'énergie (ou de la chaleur) afin d'atteindre une température commune.

2 Définitions

2.1 Système Thermodynamique

- On définit un **système thermodynamique** (Σ) comme le contenu d'un volume dont la frontière est *matérielle* ou *fictive*; *fixe* ou *mobile*.
- Ce contenu est un ensemble de corps ou de particules dont la quantité de matière est suffisamment grande pour que l'on soit capable de définir des grandeurs macroscopiques (telles que la pression P , la température T) en oubliant les fluctuations.

Exemple : il peut s'agir d'un gaz contenu dans un récipient, du gaz contenu dans une partie d'un récipient à un instant donné, d'une masse d'eau délimitée par un volume, d'une résistance, etc...

$\Sigma_1 = \text{gaz dans le récipient}$
 $\Sigma_2 = \text{eau dans le récipient}$
 $\Sigma_3 = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$

Tous les 3 sont des systèmes thermo

Pour une résistance, on a bien un grand nombre de particules donc on peut le considérer comme un système thermodynamique

On appelle **système fermé**, un système n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur.

Exemple : L'eau dans une bouteille fermée, L'air contenu dans une bouteille fermée, L'eau+L'air contenue dans une bouteille fermée...

Partie d'un Ex: Gaz dans une pièce : le système peut se déformer mais il reste fermé

Frontière fictive, mobile

Dans la suite du cours, nous étudierons principalement des systèmes fermés. Pour les systèmes fermés, la quantité de matière n reste constante. Quand nous parlerons des variables pour décrire un système, nous omettrons souvent de parler de n étant donné que cette valeur sera fixe.

On appelle **système ouvert**, un système échangeant de la matière avec le milieu extérieur.

Exemple : L'air contenu dans la pièce, l'eau d'une rivière, ...

$\Sigma = \text{gaz contenu dans une bouteille ouverte}$

la frontière est fictive et fixe.

rivière $\rightarrow \Sigma \rightarrow$ $\Sigma = \text{Ensemble des particules dans la zone}$

Le dernier chapitre du cours de Thermodynamique porte sur l'étude des échanges d'énergie en système ouvert. Cette étude est importante car en thermodynamique industrielle (cours en 4ème année), les systèmes étudiés sont nécessairement des systèmes ouverts.

On appelle **système isolé**, un système qui n'échange ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur. Un système isolé est donc forcément un système fermé.

Exemple : L'eau + L'air contenue dans une bouteille qui empêche les échanges de chaleur avec l'extérieur (C'est le vase Dewar en chimie).

Un tel système peut être constitué de **parois calorifugées** : ce sont des parois interdisant les transferts thermiques. (Nous verrons dans la suite du cours que les transferts thermiques sont des transferts d'énergie.)



FIGURE 2 – Le contenu de la bouteille désigne dans chaque cas un système ouvert, fermé ou isolé.

2.2 Variables d'état

Les variables macroscopiques permettant de décrire un système thermodynamique à notre échelle sont appelées **variables d'état**.

Comment savoir combien de variables d'état sont nécessaires pour décrire un système? Cela dépend des systèmes et généralement c'est l'expérience et le contexte qui nous aide à savoir combien de paramètres² sont nécessaires pour décrire le système.

Exemples :

- Un gaz "classique" est correctement décrit par les grandeurs P , V , T et n . C'est le cas dans lequel nous nous placerons durant la plus grande partie du cours.
- Pour un matériau ayant des propriétés diélectriques, il faut ajouter la polarisation moyenne \mathcal{P} .
- Pour un condensateur, les variables d'état permettant de le décrire sont la tension v à ses bornes, la charge q des armatures, et la capacité du condensateur C .
- Autre exemple :

• Ressort : (F, ℓ, K)

• Résistance : (U, i, R)

• Une particule fluide : (\vec{v}, ρ, P)

On peut imaginer des variables supplémentaires si par exemple le système est magnétique ou sensible à la chaleur...

2.3 Grandeurs intensives et extensives

Les définitions d'**extensivité** ou d'**intensivité** que nous allons donner s'appliquent aux *variables d'état* et à toute fonction de ses variables d'états (les *fonctions d'état*, que nous utiliserons dans la suite des chapitres).

2.3.1 Définition d'une grandeur extensive

Considérons deux systèmes thermodynamique (Σ_1) et (Σ_2)

Une grandeur X (fonction ou variable) est dite **extensive** lorsque la valeur $X_{\{1+2\}}$ de cette grandeur relative au système $\Sigma_{\{1+2\}} = \{\Sigma_1 \cup \Sigma_2\}$ vaut :

$$X_{\{1+2\}} = X_1 + X_2$$

- Les grandeurs extensives sont des grandeurs attachées à la totalité du système et non à une de ses parties.

2. On pourrait aussi dire "degrés de liberté macroscopiques".

- *Exemples de grandeurs extensives* : le volume V , la charge électrique q , la masse m , la quantité de matière n , l'énergie cinétique E_c , l'énergie potentielle E_p , la quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$, le moment cinétique par rapport à un point $\vec{\sigma}_G$...

2.3.2 Définition d'une grandeur intensive

Une grandeur X (fonction ou variable) est dite **intensive** lorsque la valeur $X_{\{1+1\}}$ de cette grandeur relative au système $\Sigma_{\{1+1\}} = \{\Sigma_1 \cup \Sigma_1\}$ est telle que :

$$X_{\{1+1\}} = X_1$$

De même, si on coupe le système Σ_1 en deux, la grandeur intensive X du demi-système sera la même que celle du système Σ_1 .

- Les grandeurs intensives sont des *grandeurs locales* c'est-à-dire définies en chaque point M du système³.
- *Exemples de grandeurs intensives* : la pression P , la température T , la concentration d'un ion en chimie, la masse volumique μ , le potentiel électrique V , l'indice de réfraction en optique, la vitesse \vec{v} , l'accélération \vec{a} , le champ électrique \vec{E} , le champ magnétique \vec{B} , la densité volumique de charges ρ , la densité volumique de courant \vec{j} ...
- Ces exemples montrent que de nombreuses variables intensives peuvent s'exprimer comme le quotient de deux grandeurs extensives.

Par exemple : la masse volumique $\mu = \frac{M}{V}$.

Si on double le système

$$\Sigma' = 2\Sigma$$

\Rightarrow

$$M' = 2M$$

$$V' = 2V$$

$$\mu' \stackrel{\text{def}}{=} \frac{M'}{V'} = \frac{2M}{2V} = \frac{M}{V} = \mu$$

donc $\mu' = \mu \rightarrow$ Grandeur intensive

- Remarque : il existe des grandeurs qui ne sont ni extensives, ni intensives comme le volume au carré V^2 par exemple mais on rencontrera rarement ces cas dans ce cours.

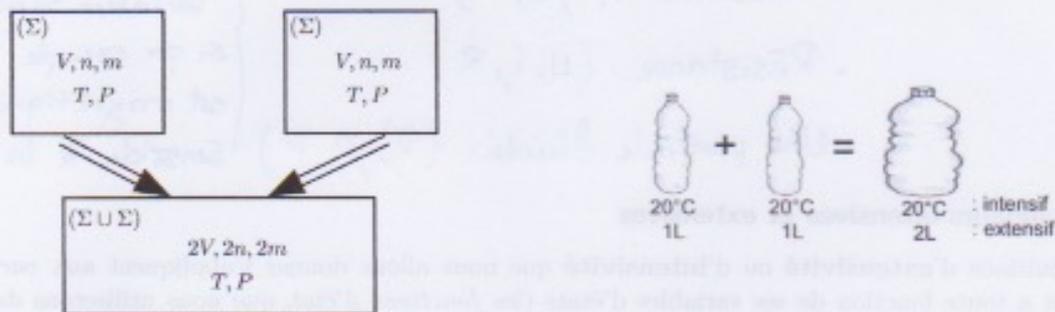


FIGURE 3 – Exemples de grandeurs extensives et intensives

2.3.3 Propriétés

Voici quelques propriétés simples sur les combinaisons de variables intensives et extensives :

- grandeur extensive \times grandeur intensive = grandeur extensive ;
- grandeur intensive \times grandeur intensive = grandeur intensive ;
- $\frac{\text{grandeur extensive}}{\text{grandeur extensive}} =$ grandeur intensive ;
- $\frac{\text{grandeur intensive}}{\text{grandeur intensive}} =$ grandeur intensive ;

3. Il faut quand même que la particule fluide que l'on choisisse soit suffisamment grande pour que l'on reste dans le cadre de la thermodynamique, et que les variables d'état soient bien définies.

Pour des raisons d'homogénéité, on ne peut additionner que des grandeurs de même nature (toutes extensives ou bien toutes intensives).

Vérifions ces propriétés avec la relation des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

P intensif
 V extensif $\Rightarrow PV$ extensif
 $R = c^te$
 T intensif $\Rightarrow nRT$ extensif
 n extensif
OK!

Exercice : On donne la relation de Van der Waals pour une mole de gaz

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Par quoi sont multipliés a et b quand on multiplie par n la taille du système?

Si $\Sigma' = n\Sigma$ $V' = nV$ car le volume est extensif donc $b' = nb$ (par "homogénéité")
 $P' = P$ donc $\frac{a}{V^2}$ doit être intensif or $(V')^2 = n^2V^2$
 donc $a' = n^2a$ de sorte que $\frac{a'}{(V')^2} = \frac{n^2a}{n^2V^2} = \frac{a}{V^2}$ soit intensif

Quelle est la dimension de $(P + \frac{a}{V^2})(V - b)$? En déduire la relation de Van der Waals pour n moles de gaz.

La dimension de $(P + \frac{a}{V^2})(V - b)$ est la même que celle de PV c'est-à-dire une Énergie \leftarrow grandeur extensive. donc ici $RT = R.T. \frac{1}{\text{Extensif}}$
 donc pour n moles $RT \rightarrow nRT$

d'où la relation de VdW pour n moles :
$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

3 Équilibre Thermodynamique

3.1 Équilibre thermodynamique

3.1.1 Définition

Un système thermodynamique est dit en équilibre thermodynamique lorsque les deux conditions suivantes sont vérifiées :

- Condition d'équilibre interne du système : les variables d'état du système sont définies et indépendantes du temps.
- Condition d'équilibre du système avec le milieu extérieur : il n'y a aucun échange (énergie ou matière) avec le milieu extérieur.

Remarques :

- Un système à l'équilibre thermodynamique est nécessairement fermé.
- Un système à l'équilibre thermodynamique n'est pas forcément isolé. Les échanges d'énergies peuvent être nuls sans qu'ils soient empêchés (par exemple deux objets en contact à la même température n'échangent pas de chaleur).

3.1.2 Exemples et contre-exemples

■ Exemples de systèmes à l'équilibre thermodynamique :

- Considérons l'exemple de la figure 4. Le {liquide} constitue le *système thermodynamique* et l'atmosphère constitue le *milieu extérieur*. Le système {liquide} est à l'*équilibre thermodynamique* car ses variables d'état (P, V, T) sont indépendantes du temps et ce système n'échange pas d'énergie avec le milieu extérieur.
- Pour l'exemple de la figure 5, on peut choisir {liquide} comme *système thermodynamique*, ou bien {gaz}, ou encore {liquide + gaz}. Dans tous les cas, ces systèmes sont à l'*équilibre thermodynamique* car leurs variables d'état sont indépendantes du temps et ils n'échangent pas d'énergie avec les autres systèmes.

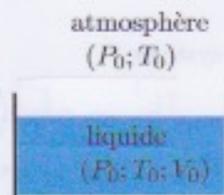


FIGURE 4

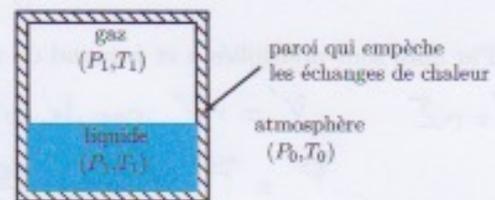


FIGURE 5

■ Exemples de systèmes qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique :

- La figure 6 représente un système (gazeux par exemple) qui explose. Il s'agit d'une situation clairement *hors-équilibre* : on ne peut certainement pas définir ni la pression P , ni la température T en chaque point du système.
- Considérons l'exemple de la figure 7. Le {liquide} n'est pas à l'équilibre thermodynamique : la température T_1 du liquide est différente de celle T_0 de l'atmosphère donc un transfert thermique (= chaleur) va se produire afin que les températures soient égales. Si on suppose, comme c'est souvent le cas, $T_0 = cste$ alors $T_1 = T_1(t)$: T_1 va évoluer jusqu'à ce que $T_1 = T_0$.

Remarque : Dans le cas de la figure 5, on ne pouvait pas faire ce raisonnement pour le contact liquide/atmosphère puisqu'une paroi empêchait les échanges de chaleur entre le liquide et l'atmosphère. Les températures restaient alors constantes.

- Concernant l'exemple de la figure 8, on peut choisir la {résistance R } comme *système thermodynamique* que l'on décrira uniquement avec la variable T . Même si la température T est constante, la résistance reçoit, durant un intervalle de temps dt , un travail électrique δW de la part du reste du circuit et cède un transfert thermique δQ à l'atmosphère : la variable d'état est stationnaire mais la {résistance R } échange de l'énergie donc *elle n'est pas à l'équilibre thermodynamique*.



FIGURE 6 – Explosion

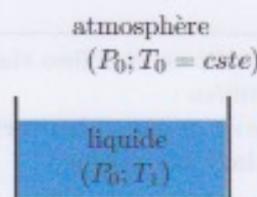


FIGURE 7

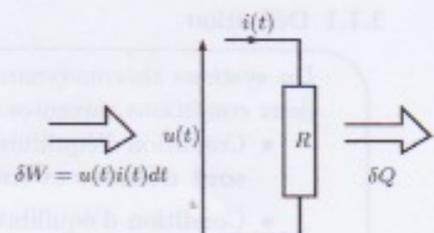


FIGURE 8

3.1.3 Influence du temps d'observation

En plus de cela, il faut considérer le temps sur lequel on s'intéresse au système. En effet certains systèmes peuvent paraître à l'équilibre mais ne le sont pas en réalité.

Exemples :

- Le miel (voir figure 9). Sur une courte période ($\lesssim 1$ minute), il peut paraître solide, et donc à l'équilibre interne. Mais sur un temps d'observation de plusieurs minutes, il se comporte clairement comme un liquide⁴.
- Le goudron (voir figure 10). Une expérience célèbre consiste à faire couler du goudron dans un entonnoir. L'expérience a commencé en 1927 et depuis 9 gouttes de bitume sont tombées.
- Un autre exemple plus subtile est celui de la figure 4. On peut penser que le liquide et le gaz sont à l'équilibre mécanique et n'échangent pas d'énergie...mais en réalité, il faut ajouter une condition d'équilibre chimique ! Si la concentration en eau dans l'air n'est pas égale à une valeur précise (appelée pression de saturation), l'eau va s'évaporer. Sur une certaine échelle de temps, le système de la figure 4 n'est donc pas à l'équilibre thermodynamique.



FIGURE 9 – Miel



FIGURE 10 – Expérience de Poix

Tous ces exemples montrent qu'il est très difficile d'être rigoureusement à l'équilibre thermodynamique.

C'est pourquoi dans beaucoup de situations, nous allons considérer que nous sommes à l'équilibre thermodynamique, alors que nous ne le sommes pas vraiment... (car sinon, on ne pourrait faire aucun calcul). C'est ce qu'on appelle l'équilibre thermodynamique local.

3.1.4 Équilibre thermodynamique local

La situation de la figure 6 est très différente de celle des figures 7 et 8. En effet, dans ces deux derniers cas, on peut définir en tout point du système les variables d'état même si elles dépendent du temps. Autrement dit, les situations des figures 7 et 8 sont des situations **proches de l'état d'équilibre** tandis que celle de la figure 6 est **strictement hors-équilibre**.

Un système thermodynamique est rarement à l'équilibre thermodynamique global. Cependant, dans une situation proche de l'équilibre, c'est-à-dire lorsque l'on peut définir tous les champs scalaires thermodynamiques ($T(M, t)$, $P(M, t)$, etc.), on dit qu'il existe un **équilibre thermodynamique local**.

3.2 Équation d'état

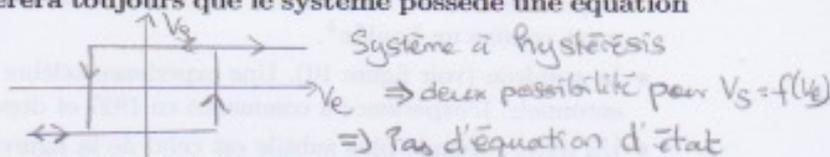
Être à l'équilibre thermodynamique est fondamental car dans ce cas, on peut définir la pression, la température, le volume d'un gaz, et faire des calculs avec.

Les variables d'état d'un système thermodynamique sont liées à l'équilibre thermodynamique par une équation dite «équation d'état».

4. Cela rappelle la discussion faite dans le chapitre d'introduction à la mécanique des fluides, sur la différence entre un liquide et un solide.

Remarques :

- L'équation d'état traduit une propriété de la matière. Elle est généralement découverte expérimentalement puis validée par un modèle.
- A priori il peut exister des systèmes qui sont décrits par des variables macroscopiques, et qui n'ont pas d'équation d'état. (C'est le cas par exemple de systèmes présentant de l'hystérésis). Dans la suite du cours, on considérera toujours que le système possède une équation qui relie ces variables d'états.



Exemples :

■ Pour la plupart des gaz, les variables d'états sont simplement la pression P , le volume V et la température T (on peut ajouter la quantité de matière n mais comme on travaille avec des systèmes fermés, cette quantité est constante). Nous avons déjà vu deux équations d'états pour les gaz :

- l'équation d'état du gaz parfait : $PV = nRT$
- l'équation d'état du gaz de Van der Waals qui est un modèle plus précis que celui des gaz parfaits :

$$\left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

■ Un solide ou un liquide peut a priori changer légèrement de volume lorsqu'on lui applique une contrainte, ou que l'on change la température. Sans autre informations, on peut dire que l'équation d'état d'un solide ou liquide est $V = f(T, P)$. Avec f une fonction inconnue, mais qui varie peu en fonction des grandeurs P et T .

Cependant dans la plupart des cas, la variation de volume d'une phase condensée (liquide ou un solide) peut être négligée, car très faible. L'équation d'état d'une phase condensée, incompressible⁵, indilatable⁶ est $V = \text{cste}$.

■ Reprenons l'exemple du condensateur. Les variables d'état permettant de le décrire sont a priori q et v , et l'équation d'état est $q = Cv$. Cependant, si l'on considère par exemple que la capacité dépend de la température T : $C = C(T)$, les variables d'états sont alors v , q et T . Avec la convention de la figure 11 l'équation d'état est $q = C(T)v$.

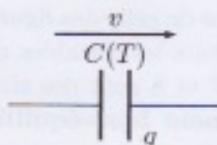


FIGURE 11

■ Autre exemple :

• Ressort $F = k(l - l_0)$

• Résistance $U = RI$

• Particule fluide $\left. \begin{aligned} \frac{D\vec{v}}{Dt} &= -\text{grad}(P) + \rho\vec{g} + \dots \\ \text{div}(\vec{v}) &= 0 \text{ (si incompressible)} \end{aligned} \right\}$

On peut avoir plusieurs équations d'état pour un système

5. On dit qu'un système est incompressible lorsque son volume V ne dépend pas de la pression P .

6. On dit qu'un système est indilatable lorsque son volume V ne dépend pas de la température T .

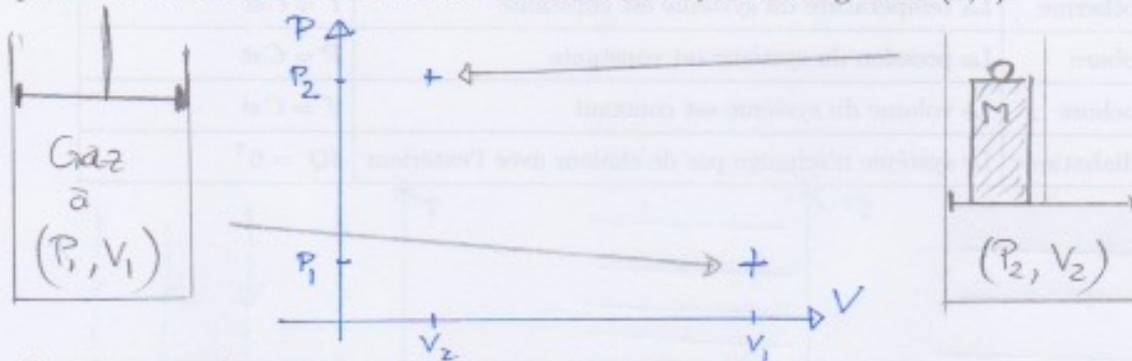
Pour pouvoir utiliser l'équation d'état d'un système, il faut que celui-ci soit à l'équilibre thermodynamique (local).

4 Transformation d'un système

Nous avons défini un système thermodynamique Σ et nous savons comment le décrire à l'état d'équilibre. Pour décrire des situations physiques, nous devons décrire **comment évolue le système, d'un état d'équilibre initial, vers un état d'équilibre final**.

Cette évolution du système suite à une modification du milieu extérieur s'appelle une transformation.

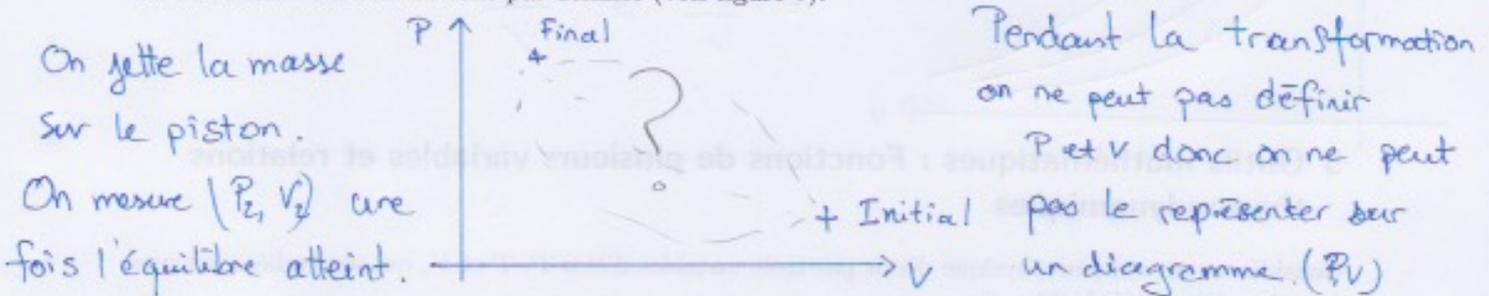
Pour les exemples suivants, nous allons considérer un gaz et nous allons représenter l'évolution de sa pression et de son volume au cours d'une transformation, sur un diagramme (P,V).



Un point sur ce diagramme représente un état d'équilibre du système.

4.0.1 Transformation brutale

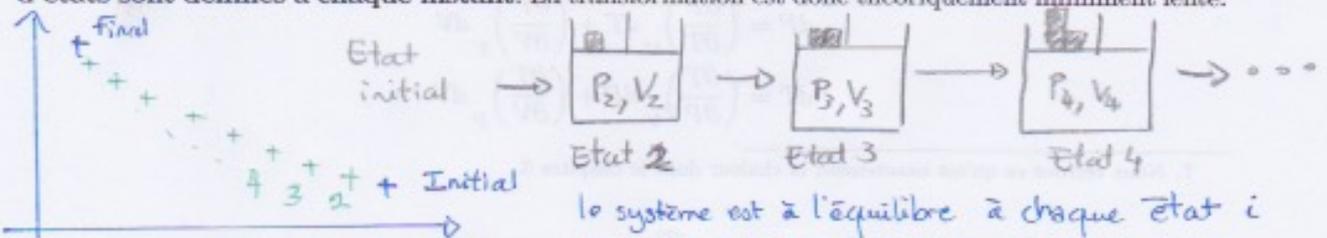
Une transformation brutale d'un système apparaît lorsqu'on a une modification brusque d'un des paramètres du milieu extérieur. Le système évolue alors de l'état d'équilibre initial vers l'état d'équilibre final sans passer par des états d'équilibres. Entre les deux états, on ne peut pas quantifier le système, car les variables d'état ne sont pas définies (voir figure 6).



4.0.2 Transformation quasi-statique

Une transformation quasi-statique est possible lors d'une modification progressive d'un paramètre du milieu. Entre l'état initial et l'état final, le système passe par une succession d'états d'équilibres intermédiaires. Si on effectue la transformation inverse, on repasse par ces mêmes états d'équilibres intermédiaires.

On ne peut par contre pas toujours définir l'état du système entre les étapes intermédiaires. Dans le cas limite, il y a une infinité d'états d'équilibres entre l'état initial et l'état final. **Les variables d'états sont définies à chaque instant**. La transformation est donc théoriquement infiniment lente.

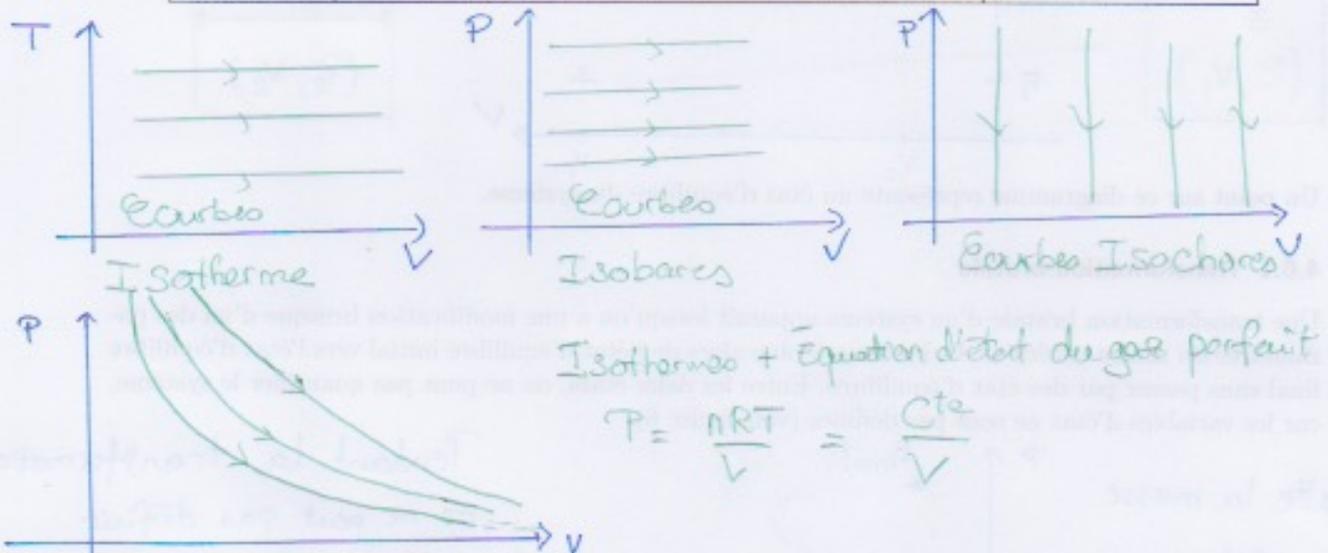


Ce modèle de transformation n'existe bien sûr pas dans la réalité, cependant, nous allons souvent l'utiliser, car il suppose l'équilibre thermodynamique et donc il permet de faire des calculs.

4.1 Quelques transformations classiques

Voici quelques transformations classiques que nous allons étudier par la suite. Ce tableau est donné ici pour vous familiariser avec le vocabulaire de la thermodynamique, mais nous allons voir des applications de chacune de ces transformations dans les exercices et dans la suite du cours.

Type	Caractéristique	Formulation mathématique
Isotherme	La température du système est constante	$T = Cst$
Isobare	La pression du système est constante	$P = Cst$
Isochore	Le volume du système est constant	$V = Cst$
Adiabatique	Le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur	$\delta Q = 0^7$



5 Outils mathématiques : Fonctions de plusieurs variables et relations thermodynamiques

Considérons un système physique décrit par trois variables d'état P , T et V , qui sont reliées par une équation d'état $\phi(P, V, T) = 0$.

Comme ces trois grandeurs ne sont pas indépendantes, on peut écrire chacune des grandeurs comme une fonction des autres :

$$V = f(T, P) \quad P = g(V, T) \quad T = h(P, V)$$

On peut alors écrire la différentielle de chaque fonction :

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \\ dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \\ dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \end{aligned}$$

7. Nous verrons ce qu'est exactement la chaleur dans le chapitre 3.

l'écriture $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ signifie "la variation de volume en fonction de la pression à température T fixée".

Si je fais varier la pression de dP à T fixé, alors $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$

Pour un gaz parfait, que vaut $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$?

Modèle du gaz parfait $V = \frac{nRT}{P}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nRT}{P} \right)_{T \text{ fixé}} = nRT \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{P} \right) = -\frac{nRT}{P^2} = -\frac{V}{P}$$

Constante

Les six coefficients qui apparaissent dans les équations ci-dessus ne sont pas indépendants.

Exercice :

1. Écrire la différentielle dT en fonction de V et P .
2. Écrire la différentielle dV et remplacer dT par l'expression précédente
3. En déduire la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$$

$$1. dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP$$

$$2. dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP \right]$$

$$3. dV = \left(\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \right) dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

$$\Rightarrow \underbrace{\left(\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \right)}_{=0} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV = 0$$

voir p15 et TD 1

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \stackrel{\text{admis}}{=} \frac{-1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$$

En réalité, il existe six relations similaires à celle ci-dessus (que l'on obtient par permutation des variables).

Pour les gaz, on utilise souvent que trois coefficients qui sont les plus facilement mesurable expérimentalement :

Coefficient	Nom	Expression pour le gaz parfait
$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	Coefficient de dilatation isobare	$\frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}$
$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$	Coefficient de variation de pression isochore	$\frac{1}{P} \frac{nR}{V} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}$
$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$	Coefficient de compressibilité isotherme	$-\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$

Ces coefficients ne sont intéressants que d'un point de vue expérimental pour des systèmes thermodynamiques plus complexes que celui du gaz parfait, ou pour vérifier dans quel domaine le système que l'on étudie se comporte comme un gaz parfait (voir chapitre 2).

⚠ Attention Le coefficient χ_T , noté parfois seulement χ n'est pas le même que le coefficient de compressibilité adiabatique χ_s que nous avons utilisé dans le chapitre de mécanique des fluides. (Nous devons attendre le chapitre 4 pour retrouver l'expression de χ_s vu dans le cours d'acoustique).

✎ Exercice : On admet la relation suivante (que l'on démontrera dans le TD1) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V}$$

Démontrer alors la relation suivante dans le cas général (c'est-à-dire sans utiliser d'équation d'état pour le gaz) :

$$\alpha = \chi_T \beta P$$

Par permutation des indices de la relation de l'exercice précédent :

$$\underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$$

$$\beta P \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \cdot (-\chi_T V) = -1$$

$$\beta P \cdot \frac{1}{\alpha V} \cdot (-\chi_T V) = -1$$

d'où :

$$\beta P \chi_T = \alpha$$

Cette relation a été démontrée sans utiliser $PV = nRT$ (ou une autre équation d'état).

On a juste utilisé des résultats généraux sur les fonctions de plusieurs variables et la définition des coefficients α, β, χ_T .