

Chapitre 1 : De la dynamique à la thermodynamique

Objectifs

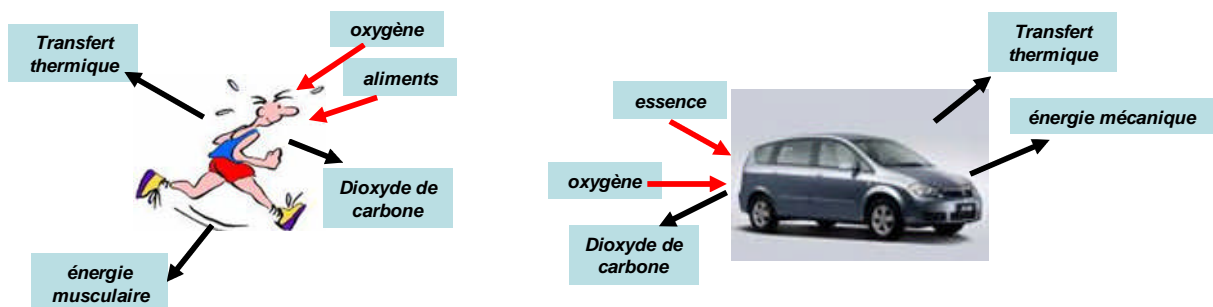
Nous nous proposons, dans cette introduction, de rappeler d'abord les résultats fondamentaux sur l'énergie mécanique et sur son transfert par travail, car *la thermodynamique s'appuie largement sur le concept d'énergie qu'elle généralise*. Ensuite, nous présentons le langage de la thermodynamique, c'est-à-dire le mode de *description des systèmes physiques*, aux échelles *microscopique* ou *macroscopique*, et la *signification physique des mots* employés.

Introduction

La thermodynamique est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de **la nécessité de connaître**, sur les machines thermiques construites, **la relation entre les phénomènes thermiques et les phénomènes dynamiques**, d'où son nom. Cette relation s'exprime préférentiellement à l'aide de l'énergie, les forces n'apparaissant que comme des intermédiaires.

Question : Quelle ressemblance y a-t-il entre un homme et une automobile ?

« Dans un moteur d'automobile, l'énergie qui fait bouger les pistons est fournie par la combustion d'un mélange adéquat d'essence et d'oxygène. De la même façon, l'organisme humain doit continuellement recevoir de l'énergie pour accomplir ses nombreuses fonctions. En plus de l'énergie destinée à la contraction musculaire et au maintien de sa température, l'homme dépense une énergie considérable pour d'autres formes de travail biologique. Cela va de l'énergie nécessaire à la digestion, l'absorption et l'assimilation des aliments, au fonctionnement des diverses glandes, à la transmission des signaux qui vont du cerveau aux muscles, au fonctionnement du cœur et à la contraction des muscles respiratoires... à l'énergie nécessaire à la synthèse de nouveaux composés chimiques aussi bien à l'intérieur du corps d'un enfant en période de croissance que dans le corps d'un adulte ».



La thermodynamique se donne pour but une description exclusivement **macroscopique** du comportement des systèmes physiques. Elle s'intéresse à la caractérisation des états d'équilibre des systèmes en fonction des contraintes qui lui sont imposées, la prédiction de l'évolution de ces

systèmes lorsque les contraintes sont levées, la détermination des échanges d'énergie entre les systèmes et l'environnement.

Le formalisme de la thermodynamique repose principalement sur deux principes :

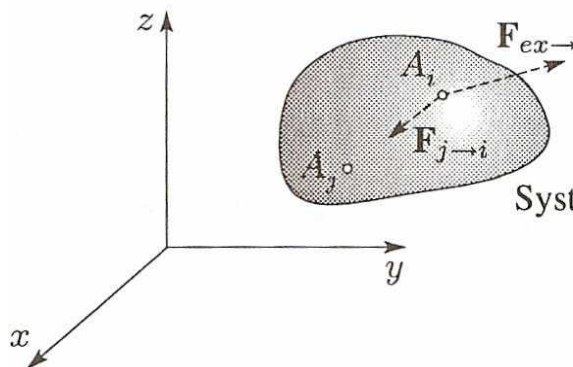
- le premier principe exprime la conservation de l'énergie. Pour augmenter l'énergie interne, il est possible soit d'opérer un transfert thermique, soit de fournir du travail, soit d'effectuer une combinaison des deux transferts.
- le deuxième principe qui permet de déterminer le sens d'évolution des systèmes ; il exprime aussi que le transfert thermique ou la «chaleur» et le travail ne sont pas équivalents ; l'échange d'énergie sous forme de travail peut conduire à une énergie exclusivement sous forme de «chaleur», alors qu'à partir d'une énergie sous forme de «chaleur», il est impossible de transformer la totalité sous forme de travail.

Le mot «chaleur» est mis entre guillemets car son usage peut engendrer des confusions.

Initialement, la thermodynamique s'est développée en ignorant le comportement microscopique des systèmes. Vers la fin du 19^{ème} siècle, les travaux de Boltzmann ont amorcé le lien avec le niveau **microscopique**.

1- Energie mécanique

Considérons un système S de N points matériels $\{A_i\}$, de masse $\{m_i\}$ en mouvement par rapport à un référentiel R . *Pour définir l'énergie cinétique de ce système, il suffit d'appliquer le théorème de l'énergie cinétique.*



Théorème de l'énergie cinétique pour un système. La sommation sur tous les points A_i de S donne:

$$dE_C = \sum \delta W_{ext} + \sum \delta W_{int} = \delta W_{ext}^{tot} + \delta W_{int}^{tot}$$

ce qui donne en intégrant entre deux dates quelconques.

$$\Delta E_C = \sum W_{ext} + \sum W_{int} = W_{ext}^{tot} + W_{int}^{tot}$$

Ainsi, la variation d'énergie cinétique est égale à la somme des travaux des forces extérieures *et* intérieures.

Les travaux de certaines forces extérieures et intérieures ne dépendent pas du chemin suivi. Ils se mettent alors sous la forme de différentielles de fonctions appelées énergies potentielles ; ce sont des différentielles totales exactes.

En distinguant, parmi les forces qui s'exercent sur le système, celles qui dérivent d'une énergie potentielle et les autres, les travaux élémentaires des forces extérieures et intérieures s'écrivent:

$$\delta W_{ext}^{tot} = -dE_{p,ext} + \delta W_{ext}^{nc}$$

$$\delta W_{int}^{tot} = -dE_{p,int} + \delta W_{int}^{nc}$$

où les indices nc désignent les travaux élémentaires des forces qui *ne dépendent pas* d'une énergie potentielle. IL en résulte

$$dE_C = -dE_{p,ext} + \delta W_{ext}^{nc} - dE_{p,int} + \delta W_{int}^{nc}$$

$$d(E_C + E_{p,ext} + E_{p,int}) = \delta W_{ext}^{nc} + \delta W_{int}^{nc}$$

On appelle *énergie mécanique* d'un système S la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle totale :

$$E_M = E_C + E_{p,ext} + E_{p,int}$$

On obtient ainsi le théorème de l'énergie mécanique

$$dE_M = \delta W_{ext}^{nc} + \delta W_{int}^{nc}$$

ce qui donne

$$\Delta E_M = W_{ext}^{nc} + W_{int}^{nc}$$

en intégrant entre deux dates quelconques. ***Ainsi, la variation d'énergie mécanique est égale à la somme des travaux des forces extérieures et intérieures qui ne dépendent pas d'une énergie potentielle.***

2- Échange d'énergie par travail

Le travail que reçoit, algébriquement, un système S , à travers la surface qui le délimite, est celui des forces qui s'exercent sur cette surface. Il exprime un échange d'énergie, par l'intermédiaire de ces forces, entre le système et l'extérieur.

Lorsqu'il est positif, le système reçoit effectivement de l'énergie ; s'il est négatif, le système fournit effectivement de l'énergie au milieu extérieur.

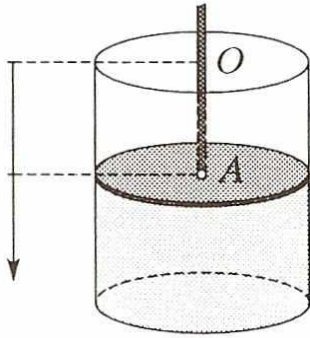
En mécanique, ce travail est celui des forces de *contact*, de tension ou de *pression*. ***Il est nécessaire de connaître l'expression du travail reçu par le système et notamment les conditions particulières dans lesquelles ce travail s'exprime à l'aide des seules variables qui caractérisent le système.***

2.1-Travail reçu par un fluide

Considérons un fluide enfermé dans un récipient dont le volume V peut varier grâce au déplacement d'un piston.

2.1.1- Expression générale du travail élémentaire

Supposons, pour simplifier, que son déplacement se fasse normalement à la surface plane du piston, d'aire S , suivant la normale entrante $-n_{ex} = e_x$ coïncidant avec la verticale descendante, sous l'action d'une force occasionnelle \mathbf{F}_{op} dont le point d'application est le centre A du piston. Si la masse du piston est négligeable et si les forces de frottement sur les parois n'ont aucune influence, le travail fourni par \mathbf{F}_{op} est :



$$\delta W = \vec{F}_{op} \cdot d\vec{r} = F_{op} dx = \frac{F_{op}}{S} S dx$$

soit $\delta W = -p_{ext} dV$

en introduisant la *pression extérieure* $p_{ext} \equiv F_{op,x}/S$ et en remarquant que $S dx$ représente l'opposé de la variation de volume $S dx = -dV$.

2.1.2- Expression du travail élémentaire au cours d'une suite d'états d'équilibre mécanique

On introduit habituellement la pression d'un fluide à partir de la force, par unité de surface, que ce fluide exerce sur une surface élémentaire suivant sa normale:

$$d\vec{F}_{f \rightarrow s} = p dS \vec{n}_{f \rightarrow s}$$

$\vec{n}_{f \rightarrow s}$ étant la normale orientée du *fluide vers la surface* dS . Dans la plupart des cas, cette force est répulsive et la pression est un *scalaire positif*.

Lorsque l'évolution du fluide se produit entre deux états d'équilibre *mécanique* infiniment voisins, la pression extérieure est égale à la pression du fluide. En effet, à l'équilibre mécanique, la somme des forces qui s'exercent sur le piston est nulle : $S p_{ext} \vec{e}_x - S p \vec{e}_x = 0$. Il en résulte que $p_{ext} = p$ et :

$$\delta W = -p dV$$

Si le gaz se détend ($dV > 0$), le travail reçu par le fluide est négatif ($dW < 0$) ; s'il est comprimé ($dV < 0$), c'est l'opposé ($dW > 0$).

Dans le cas où le volume est quelconque, l'expression du travail reçu est la même.

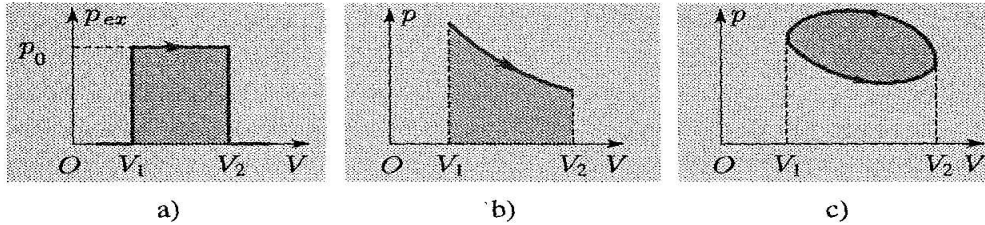
2.1.3- Le travail reçu par un fluide au cours d'une transformation.

Au cours d'une transformation entre deux états, le travail reçu par un fluide s'obtient en effectuant l'intégrale le *long du chemin suivi*. Suivant que la transformation est une suite d'états d'équilibre mécanique ou non, on a, respectivement:

$$W = -\int_C p dV$$

$$W = -\int_C p_{ext} dV$$

Sur la figure suivante, on a représenté, dans le diagramme (p, V) , appelé *diagramme de Clapeyron* (du nom du physicien français du XIX^{ème} siècle E. Clapeyron), différentes variations de la pression p en fonction de V ; le travail est égal à l'aire grisée : en a) la pression extérieure est une constante, en b) elle varie selon $p = A/V$, A étant une constante, et en c) la transformation est cyclique



Dans les deux premiers cas, le *travail* reçu a pour expression, respectivement:

$$W = -\int_1^2 p_{ext} dV = -p_{ext} \int_1^2 dV = -p_{ext} (V_2 - V_1)$$

et

$$W = -\int_1^2 p dV = -A \int_1^2 \frac{dV}{V} = -A \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

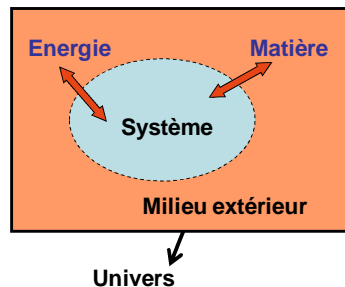
ces travaux sont négatifs si $V_2 > V_1$. En c), le travail reçu est positif car le cycle est décrit dans le sens *trigonométrique*.

3- Système fermé, système ouvert

3.1- Système et milieu extérieur

Un système est une partie de l'univers limitée par une surface fermée et comprenant un grand nombre de particules.

Cette surface peut être fictive ou matérielle. Le milieu extérieur est la partie de l'univers qui n'appartient pas au système.



3.2- Système isolé, ouvert, fermé

Le système et le milieu extérieur peuvent échanger :

- De la matière,
- De l'énergie sous forme de travail ou de transfert thermique "chaleur".
- * Un système isolé ne peut échanger ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.
- * Un système fermé peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.
- * Un système ouvert peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.
- * L'univers est un système isolé.

* En mécanique la plupart des systèmes étudiés sont fermés. Le gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston est un système fermé.

* Les êtres vivants et les fusées sont des systèmes ouverts. On les étudie en se ramenant à des systèmes fermés. Un système ouvert peut garder une masse constante.

3.3- Conventions de signe

Tout ce qui est reçu par le système est compté positivement. Tout ce qui est cédé par le système est compté négativement.

3.4- Système mécaniquement isolé

Un système est *mécaniquement isolé* s'il n'est soumis à aucune action extérieure. Sa quantité de mouvement et son moment cinétique sont alors des constantes vectorielles. Du point de vue énergétique, le système est mécaniquement isolé si le travail qu'il reçoit est nul, ce qui n'implique pas nécessairement l'annulation des forces correspondantes, car des forces non nulles ne travaillent pas si leurs points d'application sont fixes.

Notons que l'énergie mécanique d'un système isolé ne se conserve pas, en général, puisque l'on a:

$$\Delta E_M = W_{\text{int}}^{nc} \neq 0$$

Cependant elle peut se conserver *occasionnellement* lorsque la somme des travaux des forces, qui ne dérivent pas d'une énergie potentielle, est nulle.

4- Description macroscopique à l'aide des variables d'état

Les systèmes considérés en thermodynamique contiennent généralement un très grand nombre de particules (atomes, molécules, etc.), de l'ordre du nombre d'Avogadro:

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

L'expérience courante montre que ces systèmes présentent un comportement que l'on peut décrire et prédire, à notre échelle *macroscopique*, pourvu que l'on maîtrise quelques variables, appelées *variables d'état*. Les variables d'état sont les variables qui définissent, à un instant donné, l'état macroscopique d'un système. La masse, la quantité de matière, le volume, la pression, la charge électrique, la concentration sont des variables d'état. Le choix de ces variables est fonction du problème étudié.

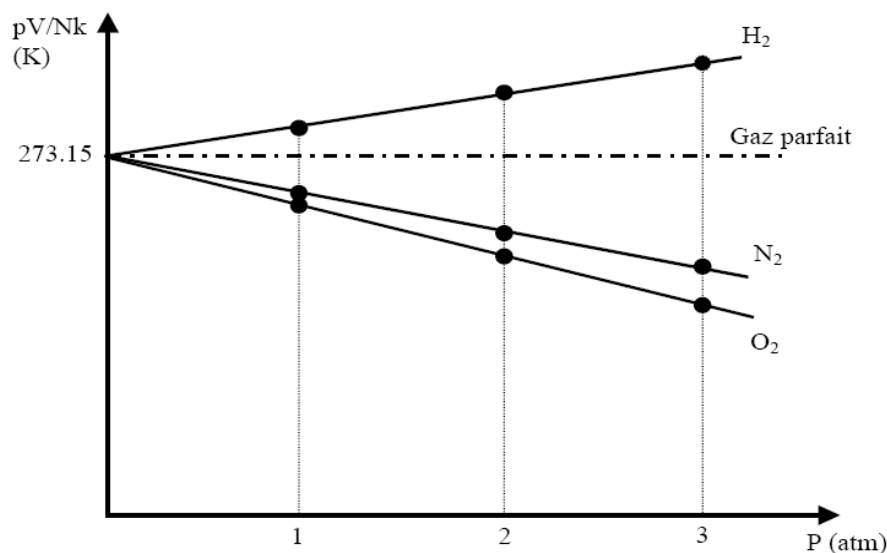
Par exemple, pour un gaz, le volume V qu'il occupe et la pression p qu'il exerce, en un point, normalement sur une membrane ou sur une paroi, sont des variables d'état qui caractérisent l'état mécanique macroscopique du gaz.

Cependant, ces deux variables mécaniques (p , V) ne suffisent pas à déterminer l'état physique, car la connaissance de ce dernier exige l'introduction de variables nouvelles telles que la **température**. En effet, on constate facilement, par exemple au toucher, que le gaz, dans l'exemple précédent, peut subir des modifications d'une autre nature que mécanique.

Aussi introduit-on l'état *thermique* que l'on caractérise par une nouvelle variable la *température*. Les variables d'état, pression, volume et température définissent alors l'*état thermodynamique* du gaz, à l'échelle macroscopique. Historiquement, l'élaboration du concept de température a été longue et difficile.

Si on enferme N molécules de gaz dans un volume V déterminé, la mesure de la pression p permet de repérer la température T ; c'est le principe du thermomètre à gaz à volume constant. Pour une température donnée (par exemple celle du mélange eau-glace sous pression atmosphérique qui, par définition, est 0°C le zéro de l'échelle Celsius), la quantité mesurée pV/Nk_B dépend légèrement du gaz choisi. Mais si l'on travaille avec des gaz de plus en plus dilués, les différentes mesures convergent vers une valeur unique, **la température absolue**, car à basse pression tous les gaz ont des propriétés qui se rapprochent de celles du gaz parfait.

$$T = \frac{1}{Nk_B} \lim_{P \rightarrow 0} (PV) \qquad T = \frac{1}{nR} \lim_{P \rightarrow 0} (PV)$$



L'expérience et l'analyse ont permis d'aboutir au résultat simple suivant, valable pour tout système :

La température est la variable d'état T d'un système qui traduit le **degré d'agitation** des particules microscopiques qui le constituent.

Nous préciserons ultérieurement la signification microscopique de la température pour les gaz.

L'unité actuelle de température est le *kelvin* (K), c'est-à-dire la fraction $1/273,16$ de la température T du point triple Y de l'eau c'est-à-dire la température pour laquelle les trois phases, gazeuse, liquide, solide, coexistent: $T_Y = 273,16$ K.

Il existe une autre échelle thermodynamique légale : l'échelle Celsius, définie par simple translation de l'échelle précédente :

$$\theta \equiv T - 273,15$$

La température Celsius du point triple de l'eau est alors $\theta_Y = 0,01$ °C.

5- Transfert thermique ” Chaleur ”

Considérons une barre métallique dont les extrémités sont maintenues à des températures différentes T_1 et $T_2 < T_1$. On constate que la température T en un point de la barre est comprise entre T_1 et T_2 . Cette agitation thermique représentée par T prouve qu'en l'absence de forces, de l'énergie peut être échangée entre les deux extrémités. Il existe donc un mode de transfert de l'énergie différent du transfert par travail. On appelle transfert thermique ou “*chaleur*” le mode de transfert ou d'échange d'énergie indépendant du déplacement des points d'application des forces.

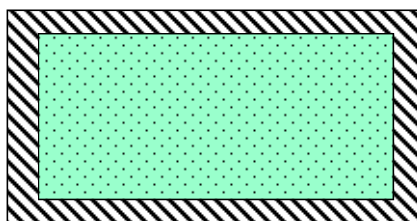
Dans l'expérience précédente, les températures aux extrémités de la barre sont imposées par des *thermostats, c'est-à-dire des corps tels que leur température ne varie presque pas malgré l'existence de transferts énergétiques.*

Par exemple, l'air ambiant est souvent considéré comme un thermostat, de température 300 K, car il impose cette température à la surface des objets avec lesquels il est en contact.



En thermodynamique, un système est *isolé* s'il ne reçoit ni travail, ni transfert thermique "chaleur", ni matière.

Dans la pratique, on réalise un système isolé en empêchant à la fois tout transfert mécanique et tout transfert thermique à travers la surface qui le délimite.



Paroi rigide et calorifugée

Une telle surface doit donc être **rigide** c'est-à-dire **indéformable**, afin que le travail des forces qui s'exercent en ses différents points soit nul, et **adiabatique**, c'est-à-dire **thermiquement isolante** (*paroi calorifugée*), afin que le transfert thermique (“la chaleur”) reçu soit nulle.

6- État stationnaire et état d'équilibre

6.1-État stationnaire

L'état thermodynamique d'un système est *stationnaire* si les paramètres macroscopiques qui définissent son état (volume, pression, nombre de particules par unité de volume, température, etc.) n'évoluent pas au cours du temps.

Un exemple d'état stationnaire est fourni par la *diffusion thermique* dans une barre métallique : en maintenant les extrémités de la barre à des températures constantes différentes, T_1 et $T_2 < T_1$, un état stationnaire de transport d'énergie, du système chaud 1 au système froid 2, s'établit ; la température T n'est pas uniforme mais *sa valeur en un point du système est constante*.

6.2- État d'équilibre thermodynamique

Un système est en *équilibre thermodynamique* lorsque son état est stationnaire, en *l'absence d'échange* avec le milieu extérieur.

Dans l'exemple précédent, une fois isolée, l'état de la barre évolue, ce qui prouve qu'elle n'était pas dans un état d'équilibre.

En revanche, une barre, à une température *uniforme*, en contact avec l'extérieur, est en équilibre thermique, car, une fois isolée, elle garde sa température.

Retenons qu'un état d'équilibre d'un système est un état stationnaire sans échange de matière ou d'énergie d'un point à l'autre du système.

6.2.1- Equation d'état

DÉFINITION. On appelle *équation d'état* d'un système une équation qui relie les différentes variables d'état à l'équilibre thermodynamique.

Ainsi, l'équation d'état d'une quantité déterminée d'un fluide (gaz ou liquide) s'écrit sous la forme générale $f(p, V, T) = 0$ ou $f(p, \rho, T) = 0$, ρ étant la masse volumique.

Par exemple, l'équation d'état d'un gaz suffisamment dilué, dit *parfait*, est :

$$pV = n R T$$

n étant le nombre de moles, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante universelle des gaz parfaits. Cette équation peut s'écrire autrement en introduisant la masse m de gaz :

$$pV = m r T \quad \text{avec} \quad r = R/M \quad \text{ou} \quad p = \rho r T$$

M étant la masse molaire et $\rho = m/V$ la masse volumique.

Dans le cas des fluides réels ou des solides, on décrit leur comportement à l'aide d'une équation d'état établie expérimentalement dans un domaine particulier de variation.

6.2.2- Coefficients thermoélastiques

Les coefficients thermoélastiques s'introduisent naturellement lorsqu'on étudie expérimentalement le comportement des matériaux.

6.2.2.1- Coefficient de dilatation isobare

On appelle *coefficient de dilatation isobare* la quantité suivante, homogène à l'inverse d'une température:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Ce coefficient représente la variation relative de volume résultant d'une variation de température à pression constante.

Ainsi défini, α est indépendant de la quantité de matière, ce qui permet de répertorier ses valeurs dans des tables numériques pour différentes températures.

Dans le cas d'un gaz parfait, l'équation d'état $pV = nRT$ donne : $\alpha = 1/T$.

6.2.2.2- Coefficient de variation de pression isochore

Le *coefficient relatif de pression* ou de *variation de pression isochore* est défini par :

$$\beta \equiv \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Il est homogène à l'inverse d'une température. Pour un gaz parfait, il vaut : $\beta = 1/T$.

6.2.2.3- Coefficient de compressibilité isotherme

Le *coefficient de compressibilité isotherme* est la quantité suivante homogène à l'inverse d'une pression:

$$\chi \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Lorsque la pression augmente, le volume diminue ; le rapport $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ est donc négatif, ce qui justifie le signe moins pour que χ soit un coefficient positif.

Dans le cas d'un gaz parfait:

$$\chi \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{-nRT}{P^2} \right)_T = \frac{1}{P}$$

6.2.2.4- Relation entre les dérivées partielles

Considérons trois variables x, y, z reliées entre elles par la relation $f(x, y, z) = 0$. Chacune de ces variables peut être considérée comme une fonction des deux autres :

$$x = x(y, z) ; y = y(z, x) ; z = z(x, y)$$

On peut donc introduire les dérivées partielles suivantes :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \quad \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$\text{On a : } dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad \text{et} \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx$$

Ce qui donne, en éliminant dy dans l'expression de dx :

$$dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx$$

Il en résulte, en identifiant :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

Retenons donc :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Ainsi que toute relation analogue obtenue par permutation circulaire.

6.2.2.5- Relation entre les coefficients thermoélastiques

Utilisons la dernière relation mathématique dans le cas des variables P, V et T :

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

Il vient, en introduisant les expressions de α , β et χ :

$$\alpha V \left(-\frac{1}{V\chi}\right) \left(\frac{1}{P\beta}\right) = -1 \quad \text{et} \quad \alpha = P\beta\chi$$

On vérifie bien cette relation pour un gaz parfait: $1/T = P (1/T) (1/P)$.

6.3- Equilibre thermodynamique locale

Pour que l'on puisse utiliser l'équation d'état d'un système au cours de son évolution, il est nécessaire de s'assurer que cette équation garde un sens. Par exemple, pour un volume V de gaz parfait, qui n'est pas globalement en équilibre, l'équation d'état $pV = nRT$ n'a pas de sens, car la température varie d'un point à l'autre. Cependant, si l'on considère une faible portion de ce volume, on peut admettre que, *localement*, la masse de fluide contenue dans ce volume élémentaire est dans un état d'équilibre, car la durée de relaxation d'un système vers un état d'équilibre est très faible pour des systèmes de petites dimensions ; l'équation locale, $p = nRT$, a alors un sens. C'est l'hypothèse de *l'équilibre thermodynamique local*.

Si l'évolution du système global est très lente, l'équilibre local peut être étendu à des volumes de plus en plus grands, au point qu'une grande partie du système peut être considérée en équilibre.

Exemple

Lorsqu'on laisse échapper de l'air par le petit trou de la valve d'une chambre à air gonflée, on peut admettre que, localement, l'équation d'état du gaz à l'intérieur de la chambre ait un sens, alors que, globalement, ce système n'est pas en équilibre.

Remarque

Certains auteurs qualifient de quasistatiques de telles évolutions que l'on peut considérer localement comme des suites d'états d'équilibre thermodynamique.

6.4- Évolution réversible

Rappel : une transformation quasistatique est une succession quasi continue d'états d'équilibre.

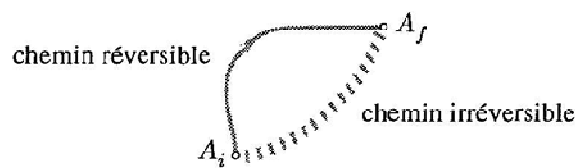
Une transformation est **réversible** si le système et le milieu extérieur peuvent repasser par tous les états d'équilibre antérieurs, lorsqu'on fait varier en sens inverse les divers paramètres qui contrôlent l'évolution du système, avec inversion des divers transferts. C'est évidemment un cas limite inaccessible puisque, par définition, un système en équilibre n'évolue pas et que toute évolution suppose précisément une rupture d'équilibre. Une transformation est **irréversible** si elle ne répond pas au critère précédent. C'est le cas si les états intermédiaires ne sont pas tous des états d'équilibre.

Parmi les **phénomènes à l'origine de l'irréversibilité**, on peut citer :

- les flux de matière dus à des hétérogénéités de concentration, de pression ou de température ;
- le frottement mécanique, la perte d'élasticité ;
- les réactions chimiques en général.

Ainsi, toutes les évolutions *réelles* sont *irréversibles*.

Les évolutions réversibles jouent un rôle considérable, car elles permettent de déterminer des variations de fonctions d'état au cours d'évolutions réelles qui, elles, sont irréversibles. Or, la variation de telles fonctions d'état peut donner une information décisive sur le sens d'évolution d'un système et il est toujours possible de conduire le calcul de cette variation, qui ne dépend pas du chemin suivi, le long de chemins réversibles imaginaires entre les états initial A_i et final A_f .



7- Bilans de grandeurs extensives

En thermodynamique et plus largement en physique, on distingue deux types de grandeurs physiques, celles qui dépendent de la taille des systèmes, comme le volume, le nombre de particules, la masse, la charge électrique, etc., de celles qui n'en dépendent pas comme la pression, la température, etc., et que l'on définit localement. Les premières sont qualifiées *d'extensives* alors que les secondes sont dites *intensives*.

7.1- Définition d'une grandeur extensive

Les variables d'état proportionnelles à la quantité de matière sont des variables extensives. La masse, le volume, la charge électrique sont des variables d'état extensives. Ce sont des grandeurs additives.

7.2- Définition d'une grandeur intensive

Les variables d'état qui ne sont pas proportionnelles à la quantité de matière sont des variables intensives. Une telle grandeur peut se présenter sous forme du rapport de deux grandeurs extensives.

La température, la pression, la masse volumique sont des variables d'état intensives. Par exemple, la pression se présente comme le rapport d'une énergie par un volume. Dans le cas général, ces variables ont une valeur locale : on définit la pression en un point d'un fluide à un instant t .

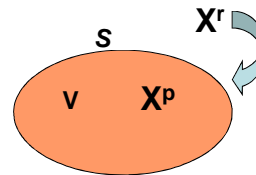
7.3- Bilan d'une grandeur extensive

Entre deux instants t_1 et t_2 , la variation ΔX de la grandeur extensive X d'un système délimité par une surface S a deux contributions :

(1) La première provient de l'échange avec le milieu extérieur. C'est celle qui est *reçue* (algébriquement) par le système ; aussi la noterons nous X^r ; si $X^r > 0$, la grandeur est effectivement reçue alors que si $X^r < 0$, cette grandeur est effectivement fournie au milieu extérieur.

(2) La seconde, que nous désignerons par X^p , est *produite* (algébriquement) par le système : si $X^p > 0$, il y a apparition de la grandeur alors que, si $X^p < 0$, il y a disparition de cette grandeur. On a donc :

$$\Delta X = X^r + X^p$$



Exemple

Dans le cas de la population d'une ville délimitée par une surface fermée, l'équation précédente donne : $\Delta N = N^r + N^p$, où N^r est le nombre de personnes de l'extérieur qui immigrent et N^p est le nombre de «personnes produites» du fait des naissances (production positive) et des décès (production négative).

Le bilan de la grandeur extensive X est souvent écrit de façon différentielle, entre deux instants t et $t + dt$ infiniment voisins :

$$dX = \delta X^r + \delta X^p$$

Notons que $dX = X(t+dt) - X(t)$ est la différentielle de X , alors que δX^r et δX^p ne sont que des formes différentielles.

7.4- Grandeur extensive conservative

Une grandeur X est *conservative* si elle se **conserve** lorsque le système est **isolé**, ce que l'on traduit par :

$$X^p = 0 \quad \text{puisque} \quad \Delta X = 0 \quad \text{lorsque} \quad X^r = 0$$

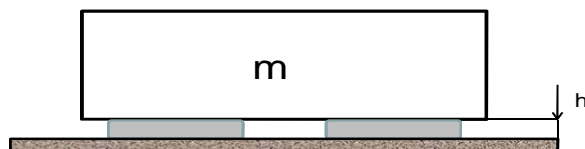
C'est le cas de la masse totale en mécanique newtonienne, de la charge électrique et de l'énergie totale.

Soulignons qu'une grandeur peut occasionnellement se conserver sans qu'elle soit conservative. C'est le cas de l'énergie mécanique si ses forces intérieures qui ne dérivent pas d'une énergie potentielle ne travaillent pas.

Exercice 1 : Dans une transformation isotherme, pour diminuer de n fois le volume d'un gaz parfait dans un cylindre à piston, on place sur le piston une masse m . Quelle masse m' faut-il ajouter pour que le volume diminue, toujours de manière isotherme, encore de k fois ?

Exercice 2 : Un récipient cylindrique, fermé d'en haut par un piston mobile de masse M , se tient verticalement dans un espace vide. A l'intérieur du récipient se trouve un gaz parfait sous pression P . La section intérieure du cylindre est S et le piston se trouve à une hauteur H au-dessus de son fond. Le piston est lâché. Après quelques oscillations de courte durée, il s'arrête à une hauteur h au-dessus du fond du cylindre. A quelle distance x ($x = H-h$) de la position initiale le piston s'arrête ? Dans ce problème, on néglige les capacités thermiques du piston et du cylindre, et on suppose que le piston et les parois du cylindre sont calorifugés.

Exercice 3 : Une plaque, de masse m , repose sur deux longs sacs cylindriques de rayon r et de longueur $L \gg r$. Les sacs, remplis d'un gaz supposé parfait, sont fabriqués à partir d'un matériau inextensible de sorte qu'ils s'aplatissent jusqu'à une épaisseur $h \ll r$. La pression extérieure est P_0 . Déterminer la pression initiale dans les sacs si la température du gaz ne change pas.



Exercice 4 : Un petit astéroïde tombe sur la terre au milieu d'un lac. L'impact a lieu à la vitesse $v = 10 \text{ km.s}^{-1}$. Le lac, dont la température est égale à 10°C , a une surface $S = 500 \text{ km}^2$ et une profondeur moyenne $h = 50 \text{ m}$. Le bolide peut être assimilé avant l'impact à une sphère homogène de rayon R et de masse volumique $\rho = 3,5 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

Au moment de l'impact, le bolide se brise et est totalement submergé. En considérant que toute l'énergie est absorbée par l'eau du lac, quelle est l'élévation de température de l'eau du lac pour un bolide de rayon $R = 100 \text{ m}$?

On donne : $c_{\text{eau}} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg.dm}^{-3}$.

Exercice 5 : Des radiateurs chauffent l'air de l'amphithéâtre. On suppose que l'air se comporte comme un gaz parfait. Les radiateurs, élèvent-ils en même temps l'énergie interne de l'air de l'amphithéâtre ? Justifier votre réponse quantitativement.