

UE22 – Thermodynamique

Vincent Le Chenadec

2020 – 2021 (2S)

Rappels mathématiques

Description des systèmes thermodynamiques

Le gaz parfait

Le premier principe de la thermodynamique

Organisation

- PTUT

- <http://vlc1.github.io/m2201/>
 - Diapos
 - Énoncés d'exercices
 - Corrections
 - Vidéos

- Travail hebdomadaire à la maison
 - Relecture du cours
 - Exercices vu en TD
 - Préparation des TD

- Note finale
 1. Partiel : 1/3
 2. Final : 1/3
 3. TP : 1/3

Rappels mathématiques

Différentielles (totales exactes)

Pour exprimer l'effet d'une modification de toutes variables d'une fonction, on utilise la *différentielle totale*.

Soit $F: (x, y) \mapsto F(x, y)$ une fonction de deux variables x et y , la différentielle totale de F s'écrit

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy.$$

Formes différentielles

Soient $A(x, y)$ et $B(x, y)$ fonctions de deux variables indépendantes x et y .

La quantité suivante est une *forme différentielle de degré 1* :

$$\omega(x, y) = A(x, y) dx + B(x, y) dy.$$

A priori, cette expression n'est pas la différentielle d'une fonction F .

Théorème de Schwarz (*lemme de Poincaré*)

Lorsque les deux fonctions A et B sont différentiables, l'égalité

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \quad \text{CONDITION N'INTEGRABILITÉ}$$

est une condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'une fonction F dont la forme est la différentielle (totale exacte).

Notations

d droits (d) et *delta* (δ)

1. dF rappelle que dF est la **différentielle de la fonction F**

Exemples :

- $F = U$ (énergie interne)
- $F = H$ (enthalpie)

dU

dH

U, H : GRANDEURS
D'ÉTAT

2. δF rappelle qu'il s'agit d'une **forme différentielle**

Exemples :

- $F = Q$ (chaleur reçue)
- $F = W$ (travail reçu)

δQ

δW

W, Q : GRANDEURS
DE
TRANSFORMATION

Analogie avec les fonctions

$$f: x, y, \dots \longmapsto f(x, y, \dots)$$

~~Quelle est la valeur de f ?~~

Pour les différentielles, on associe une valeur à son intégrale le long d'un chemin, à une courbe ou (en thermol) une transformation

$$\omega: (x, y) \longmapsto A(x, y) dx + B(x, y) dy$$

~~Quelle est la valeur de ω ?~~

Quelle est la valeur de ω ~~en un point~~ le long d'une courbe

fonction f et sa valeur en un point x, y

differentialle ω et son integrale le long d'une courbe (\mathcal{C})

$$f(x, y, \dots) \in \mathbb{R}$$

$$\int_{\mathcal{C}} \omega(x, y) \in \mathbb{R}$$

THEOREME DE STOKES

$$\int_{\Omega} dF = \int_{\partial\Omega} F$$

"le bord de Ω " $\rightarrow \partial\Omega$

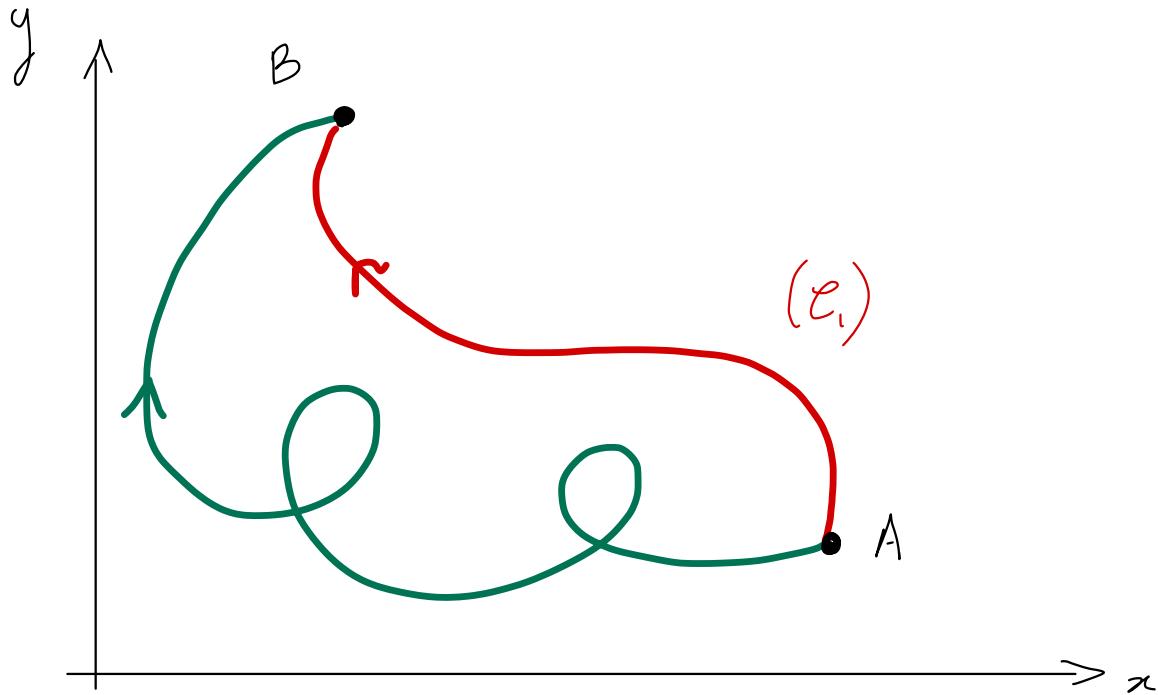
VERSION

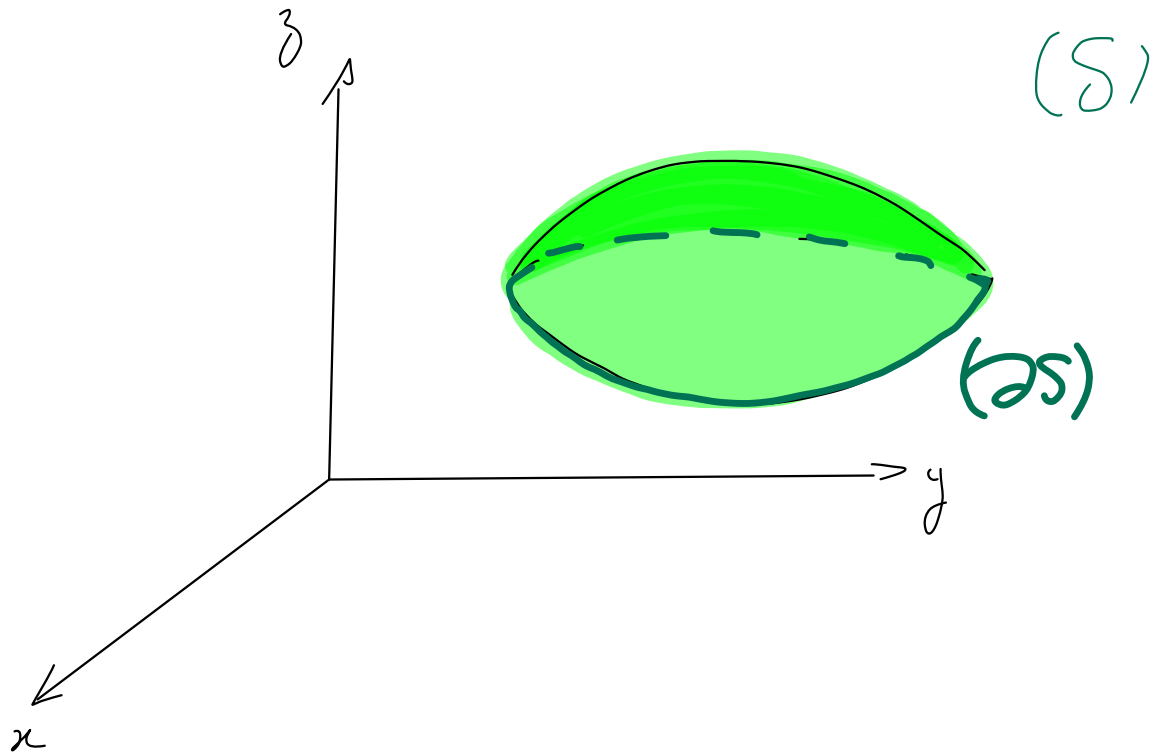
GENERAL
(pour votre information)

VERSION 1 = FORMES DIFFERENTIELLES D'ORDRE 1

$$\int_{\mathcal{C}} dF = F(B) - F(A)$$

$$\int_{\mathcal{C}} \vec{\nabla} P \cdot d\vec{L} = P(B) - P(A)$$





Description des systèmes thermodynamiques

Définition

Un *système* est un ensemble séparé (physiquement ou par la pensée) d'un milieu extérieur (le *reste de l'Univers*).

Ce système est séparé du milieu extérieur par une *frontière*.

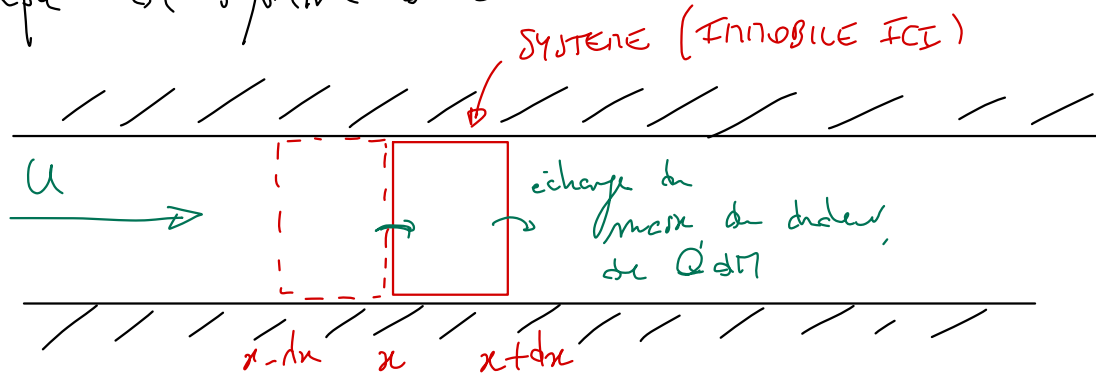
Il peut donc échanger avec le milieu extérieur de la *matière* et/ou de l'*énergie*.

En fonction des *types d'échange* avec le milieu extérieur, on classe les systèmes en plusieurs catégories.

Catégories de systèmes

1. Systèmes *isolés* : n'échangent ni matière, ni énergie
2. **Systèmes fermés** : n'échangent que de l'énergie (et pas de matière) *(au premier semestre)*
3. Systèmes *ouverts* : ne sont ni isolés, ni fermés *(en mécanique des fluides)*
4. Systèmes *mécaniquement isolés* : n'échangent ni matière, ni travail *(mais échangent de la chaleur)*
5. Systèmes *thermiquement isolés* : n'échangent ni matière, ni chaleur *(mais échangent du travail)*

Exemple de système ouvert :



Catégories de parois

1. Parois *perméables* : permettent des échanges de matière et d'énergie
2. Parois *imperméables* : empêchent tout échange de matière, mais permettent des échanges d'énergie
3. Parois *rigides* ou *indéformables* : empêchent les échanges d'énergie mécanique (TRAVAIL)
4. Parois *mobiles* ou *déformables* : permettent les échanges d'énergie mécanique
5. Parois *adiabatiques* : empêchent tout échange de chaleur
6. Parois *diathermes* ou *diathermanes* : permettent les échanges de chaleur jusqu'à ce que les températures s'équilibrent de part et d'autre de la paroi

Niveaux d'observation

Niveau moléculaire ou microscopique

Un système matériel est un ensemble de particules en interaction (atomes, ions ou molécules).

Leur nombre est trop grand pour prévoir l'évolution de chaque particule (et de toute façon on connaît mal leurs interactions).

Niveau thermodynamique ou macroscopique

Il est impossible (et a fortiori inutile) de chercher à connaître l'évolution exacte de chaque particule.

Une étude de paramètres moyens est suffisante.

Le lien entre les grandeurs thermodynamiques moyennes (température, pression, masse volumique) et les grandeurs microscopiques est de nature statistique.

Grandeurs thermodynamiques

L'état d'un système est défini par l'ensemble de ses caractéristiques à l'échelle macroscopique.

Ces grandeurs caractéristiques de l'état thermodynamique d'un système sont liées par une relation appelée *équation d'état du système*.

Elles se répartissent en deux catégories.

1. Variables *extensives* : relatives au système entier et additives lors de la réunion de deux systèmes
2. Variables *intensives* : définies en un point et indépendantes de la quantité de matière

<u>Variables <i>extensives</i></u>	<u>Variables <i>intensives</i></u>
Masse	Masse volumique
Volume	Température
Quantité de matière	Pression

IMPORTANT : à l'origine de résultats fondamentaux de la thermodynamique (cf. l'identité de GIBBS - DUHEM)

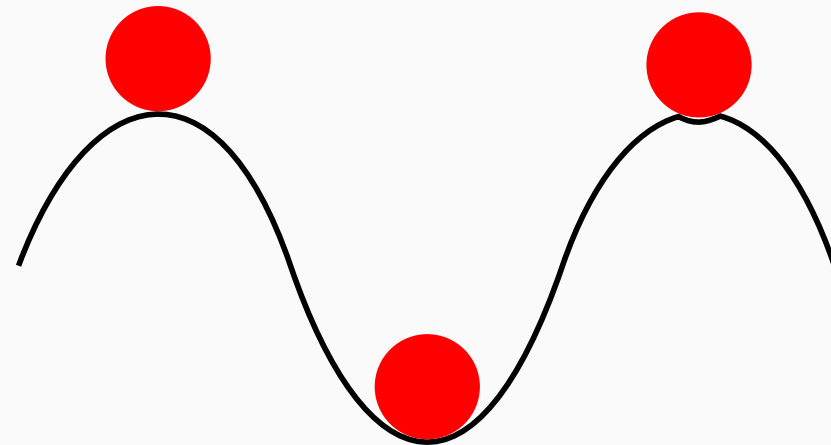
Équilibre

On peut montrer (domaine de la *physique statistique*) qu'un système constitué d'un grand nombre de molécules isolées du monde extérieur tend vers un état d'équilibre.

Les répartitions des positions et des vitesses des molécules fluctuent, mais les grandeurs statistiques (vitesse moyenne d'agitation par exemple) évoluent jusqu'à prendre la même valeur en tout point.

L'uniformisation réalisée, l'*équilibre thermodynamique* est atteint.

La notion d'équilibre d'un système mécanique peut être qualifiée d'*instable*, *stable* ou *métastable*.



Différents équilibres

1. Équilibre *mécanique* : résultante des forces sur les parties mobiles nulle
(égalité des pressions) P
2. Équilibre *physico-chimique* : activité chimique nulle
 μ pot. ch. chimique
3. Équilibre *thermique* (diaporama suivante)
(égalité des températures) T

À chaque équilibre correspond un temps de relaxation, de l'ordre de la *seconde* (équilibre mécanique) à plusieurs *heures* (équilibre physico-chimique).

$$\tau_{meca} \ll \tau_{thermique} \ll \tau_{chimique}$$

Deux systèmes initialement isolés, à parois fixes, mis en contact par l'intermédiaire d'une cloison fixe et imperméable à toute matière, évoluent vers un équilibre final atteint par transfert thermique.

Cet équilibre thermique satisfait au principe suivant (aussi appelé *principe zéro de la thermodynamique*) :

Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux.

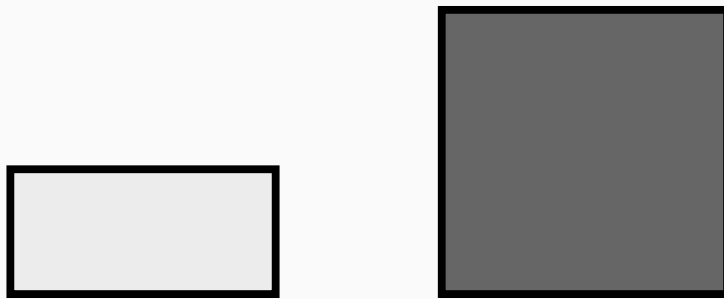


Figure 1: État initial

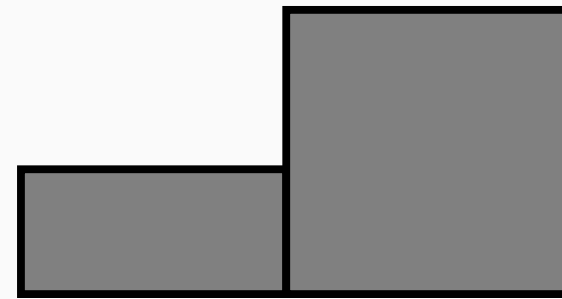


Figure 2: État final

Transformations thermodynamique

On appelle *transformation* l'évolution d'un système d'un état (dit *état initial*) vers un autre état (dit *état final*).

On donne des noms particuliers aux transformations suivantes :

1. Transformation *isobare* : s'effectue à *pression interne* constante
2. Transformation *monobare* : s'effectue à *pression externe* constante
3. Transformation *isochore* : s'effectue à *volume constant*
4. Transformation *isotherme* : s'effectue à *température (interne) constante*
5. Transformation *monotherme* : s'effectue à *température externe* constante (ex : contact avec un thermostat)
6. Transformation *adiabatique* : s'effectue *sans échange de chaleur*

On peut aussi distinguer certaines transformations selon des critères liés au déroulement de la transformation.

1. Une transformation *cyclique* : transformation pour laquelle l'état initial et l'état final sont *identiques*
2. Une transformation *infinitésimale* : transformation pour laquelle les valeurs finales des paramètres externes sont *infinitement proches* de leurs valeurs initiales

par opposition aux transformations intégrales

3. Une transformation **reversible** : une transformation qui se fait par une *succession continue d'états d'équilibre* du **système** et du **milieu extérieur**.

Pour qu'une transformation soit réversible, il faut que le système et le milieu extérieur puissent repasser par tous les états antérieurs lorsqu'on fait varier en sens inverse les paramètres d'état qui contrôlent la transformation.

Cela revient à *inverser le sens du temps*.

Malgré leur caractère irréel, les transformations réversibles ont une importance considérable en thermodynamique car on les utilise pour calculer les évolutions des fonctions d'état entre les états initial et final des transformation réelles.

4. Une transformation *irréversible* : transformation qui ne répond pas au critère précédent.

C'est le cas si les états intermédiaires ne sont pas tous des états d'équilibre.

Une transformation irréversible *indique de façon non ambiguë le sens d'écoulement du temps.*

On peut par exemple considérer la diffusion d'une goutte d'encre ou de lait dans un verre d'eau.

5. Une transformation *quasi statique* : transformation constituée d'une suite continue d'états d'équilibre *interne du système*.

Cette transformation n'impose aucune contrainte sur le milieu extérieur.

Pour un système non isolé subissant une transformation quasi statique, on peut, si l'on s'intéresse uniquement au système et non pas au milieu extérieur, remplacer par la pensée la transformation par une transformation réversible en imaginant un autre milieu extérieur constamment en équilibre avec le système étudié.

Cela suppose donc que toutes les sources d'irréversibilité soient localisées à l'extérieur du système.