

**Chapitre 1 : Description thermodynamique des systèmes en transformations**

**I) Description de systèmes thermoélastiques :**

a) **Système thermoélastique**

Un système est dit thermoélastique si ses propriétés sont décrites à partir des quatre variables d'état suivantes : la pression  $P$ , le volume  $V$ , la température  $T$  et la quantité de matière  $n$ .

b) **Equation d'état  $V(T,P)$  des systèmes thermoélastiques fermés : (document 1 de cours)**

Gaz parfait	
Hypothèses	Equation d'état
Ce modèle de gaz suppose que les particules sont sans interaction à distance entre elles.	On a alors : $PV = nRT$ Avec $P$ exprimée en Pa, $V$ en $m^3$ , $T$ en K, $n$ en mol et $R$ , appelée constante des gaz parfaits en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ et avec $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$

Phase condensée idéale	
Hypothèses	Equation d'état
Une phase condensée idéale (liquide ou solide) est strictement incompressible et indilatable.	$V(T,P) = V_0 = Cte$

Pour tout système thermo-élastique, on peut écrire :

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

On définit le coefficient de dilatation isobare  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$  et le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)$ .

$$dV = \alpha V dT - \chi_T V dP$$

Phase condensée réelle	
Hypothèses	Equation d'état
Pour des faibles perturbations, on décrit localement la phase au voisinage d'un état de référence $V_0, P_0, T_0$ alors $V \approx V_0$ et on suppose que $\alpha$ et $\chi_T$ varient peu.	$dV \approx V_0 \alpha dT - V_0 \chi_T dP$ $\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)$

**II) Equilibre d'un système thermo-élastique :**

a) **Définition « pratique » de l'équilibre :**

Dans le cas des systèmes thermoélastiques, l'équilibre thermodynamique implique l'uniformité spatiale de la pression et de la température : c'est un équilibre thermomécanique

b) **Equilibre thermomécanique interne**

L'équilibre est dit interne s'il ne concerne que l'uniformité de la pression  $P$  et de la température  $T$  du système enfermé.

**Equation d'état**

La relation qui relie les différents paramètres d'état d'un système est appelée équation d'état. Lorsqu'un système thermoélastique est fermé et dépourvu de réactions chimiques alors l'équation d'état est du type  $V(P;T)$  et deux variables seront suffisantes pour caractériser le système.

**Equation d'état des gaz réel**

Van Der Valls a proposé une équation d'état encore plus générale (pertinente pour décrire les gaz réels et même les liquides)

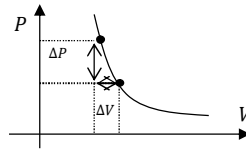
$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

- On note que si  $a = b = 0$  alors on retrouve l'équation d'état des gaz parfait

- Si  $a = 0$  alors  $V_m = \frac{RT}{P} + b$  ce qui rend compte d'un volume minimal occupé par les particules au repos
- Si  $b = 0$  alors  $P = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}$  ce qui rend compte d'une pression diminuée par l'action attractive des interactions électriques entre particules.

**Obtention expérimentale d'une équation d'état**

En mesurant, à  $T$  fixée, différents couples  $(P, V)$  on peut obtenir le tracé d'une isotherme dans un diagramme de Clapeyron et donc obtenir  $\chi_T \approx \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta P}$  localement. En répétant ce travail pour différentes isothermes, on peut obtenir  $\alpha \approx \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}$  en effectuant une analyse locale.



On pourra souvent considérer les coefficients thermoélastiques des phases condensées quasi-constants :

$$V = V_0 e^{\alpha \Delta T - \chi_T \Delta P}$$

De même, si on a typiquement  $\alpha \Delta T \ll 1$  et  $\chi_T \Delta P \ll 1$  alors :

$$V = V_0 (1 + \alpha \Delta T - \chi_T \Delta P)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha (T - T_0) - \chi_T (P - P_0)$$

Rq : La notation  $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) dP$  est aussi tout à fait en accord avec l'équation d'état des gaz (cf TD)

**Définition « théorique » de l'équilibre**

Un système thermodynamique se trouve en état d'équilibre si toutes les grandeurs macroscopiques qui le caractérisent sont stationnaires.

**Commenté [A1]:** Problématique : Comment prévoir qualitativement la réversibilité d'une transformation thermodynamique ?  
Expérience de cours :  
Irréversibilité de la diffusion : <http://www.universcience.tv/video-de-la-goutte-d-encre-a-l-irreversible-5241.html>  
Expérience des ballons communicant : <https://www.youtube.com/watch?v=18WpFuX17UQ>

**Commenté [A6]:** Ce cours ne traitera que les systèmes thermoélastiques caractérisés par les variables  $(T, V)$  ou  $(T, P)$  de type fluides (la portée pratique ne se trouve pas altérée pour autant car de nombreuses machines thermiques utilisent des gaz ou des liquides comme agent thermique)

**Commenté [A2]:** Si  $P > 30 \text{ bar}$  à  $300 \text{ K}$  ou pour  $T > 10 \text{ K}$  pour  $P = 1 \text{ bar}$  alors une phase gazeuse ne respecte plus exactement la loi des gaz parfaits : ce modèle est donc pertinent. A noter que l'on observe même une liquéfaction avant d'atteindre ces limites. Nous traiterons en TD la pertinence de ces modèles idéaux.

**Commenté [A3]:** Compressibilité des gaz et des liquides  
<http://phymain.unisciel.fr/compressibilites-comparees-de-lair-et-de-leau/>  
Expérience de cours  
Dilatation des solides  
<http://phymain.unisciel.fr/le-fil-qui-sallonge/>

**Commenté [A4]:** L'eau liquide à  $27^\circ \text{C}$ , sous 1 bar, a un coefficient de compressibilité isotherme de  $\chi_T = 5.10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  et un coefficient de dilatation isobare de  $\alpha = 3.10^{-4} \text{ K}^{-1}$   
Augmenter d'une unité la température d'un litre d'eau revient donc à augmenter de 0,3mL son volume : l'eau se dilate peu  
Pour l'acier  $\alpha \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $\frac{d\alpha}{dT} \approx 10^{-9} \text{ K}^{-2}$  donc sur un intervalle de  $100^\circ \text{C}$ , on peut donc considérer  $\alpha$  constant et affirmer que l'acier se dilate peu.

**Commenté [A5]:** On peut envisager une variation de la pression avec l'altitude mais avec la quasi totalité des systèmes étudiés cette influence est mineure A noter également que si le milieu est le siège de réactions (changement d'état) alors l'équilibre est assuré par l'uniformité d'une quantité appelé potentiel chimique. L'uniformité des grandeurs intensives sur tout un système est souvent délicate à observer. On découpe alors le système en volume plus petit pour lesquels l'équilibre est réalisé localement.

**Commenté [A7]:** Cet équilibre ne doit pas être confondu avec un état stationnaire qui peut être celui décrivant un courant constant parcourant un fil conducteur. La présence d'un flux (ici d'électrons) circulant entre l'extérieur et le système implique que cette situation n'est pas une situation d'équilibre : en coupant le contact entre le système et l'extérieur on vérifie que cet état n'est pas en équilibre.

c) Equilibre thermomécanique avec l'extérieur :

Dans un réacteur thermomécanique fermé, l'équilibre thermomécanique du système avec l'extérieur implique a priori :

- un équilibre mécanique avec l'extérieur, soit  $P = P_{ext}$
- un équilibre thermique avec l'extérieur, soit  $T = T_{ext}$

A noter que ces critères d'équilibre se simplifient dans le cas :

- D'un réacteur thermomécanique fermé aux parois athermanes (l'équilibre interne et l'équilibre mécanique avec l'extérieur sont alors suffisants).
- D'un réacteur thermomécanique fermé aux parois fixes (l'équilibre interne et l'équilibre thermique avec l'extérieur sont alors suffisants).

III) Transformations thermodynamiques :

a) Exemples

Pour un GP	Isochore	Isobare	Isotherme	Adiabatique
Chauffage : $T_{ext} > T + Q > 0$				
Refroidissement : $T_{ext} < T + Q < 0$				
Compression : $F_{ext} > P \rightarrow \Delta P > 0 + \Delta V < 0$				
Détente : $F_{ext} < P \rightarrow \Delta P < 0 + \Delta V > 0$				

Définition d'une transformation thermodynamique :

Un système thermoélastique subit une transformation lorsqu'il passe d'un état d'équilibre à un autre suite à une modification de contraintes extérieures. Et une transformation est caractérisée par des contraintes extérieures modifiées, par des contraintes maintenues et aussi par sa vitesse d'exécution.

**Commenté [A13]:** On définit également la transformation élémentaire ou infinitésimale comme une transformation associée à une modification relative faible d'une ou des variables d'état  $X$  du système :  $\frac{\Delta X}{X} \ll 1$

b) Evolution temporelle d'une transformation :

- Temps de relaxation (document 2 de cours)
- Transformation quasistatique :

On définit une transformation quasistatique comme étant suffisamment lente pour assurer une succession d'états d'équilibre du système.

Bilan

Rq1 : Transformation monobare + mécaniquement réversible (paroi mobile) : transformation isobare.

**Commenté [A8]:** Il s'agit de transformations « lentes ».

c) La transformation idéale : la transformation réversible

i) Définition pratique :

La non uniformité spatiale de la pression et de la température (en interne et/ou avec l'extérieur), les sources de dissipation énergétique de type frottement sont responsables de l'irréversibilité des transformations (l'impossibilité de retrouver l'état initial en maintenant les mêmes contraintes extérieures)

Rq2 : Transformation monotherme + quasistatique (parois diathermanes) : transformation isotherme.

**Commenté [A9]:** Attention de ne pas confondre quasistatique et réversible ! Une transformation quasistatique en présence de frottement n'est pas réversible

Rq3 : Si transformation mécaniquement réversible + réacteur calorifugé (équilibre thermique interne et équilibre mécanique avec l'extérieur assurés) alors la transformation est réversible.

**Commenté [A10]:** On devrait rajouter le potentiel chimique pour tenir compte d'éventuelles transformations chimiques, mais cette notion n'est pas au programme.

Une transformation réversible est donc, dans le cas de nos réacteurs thermomécaniques fermés, quasistatique et sans frottement.

Rq4 : Si transformation mécaniquement réversible + transformation isotherme (équilibre thermique et équilibre mécanique avec l'extérieur assurés) alors la transformation est réversible.

**Commenté [A11]:** Solide ou fluide (extérieur)

d) Transformation mécaniquement réversible

On parle de transformation mécaniquement réversible, si on assure, par un mouvement « lent » des parois,  $P = P_{ext}$  en absence de tout frottement.

**Commenté [A12]:** Cette égalité implique que l'on suppose nul le temps de relaxation mécanique. En réalité ce temps est négligeable par rapport au temps caractéristique de la durée de la transformation