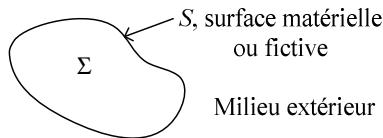


# Chapitre 5 : Transformations d'un système, 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique

## I Equilibre d'un système

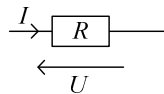


### A) Définition

Un système est dit à l'équilibre lorsque :

- Les paramètres d'état sont stationnaires.
- Et il n'y a pas d'échange avec l'extérieur.

Contre-exemple :



En régime permanent, la température est stationnaire, mais le système reçoit de l'énergie et cède de la chaleur par effet Joule. (Puissance cédée/reçue :  $P = \pm UI$ )

### B) Caractérisation

Le système est à l'équilibre si, et seulement si, il y a :

- équilibre interne du système
- équilibre système - extérieur

- Equilibre interne : variables d'états définies, stationnaires et satisfont l'équation d'état du système.

L'équilibre interne impose en général l'uniformité des paramètres d'état (mais ce n'est pas toujours le cas : la pression dans un liquide vérifie  $P(z) = P_0 - \rho gz$ )

- Equilibre avec le milieu extérieur

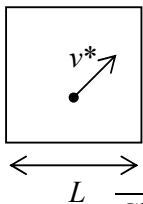
Impose l'égalité de certains paramètres d'état entre le système et le milieu extérieur, qui dépend des échanges possibles entre les deux :

Echange de volume → égalité des pressions nécessaire

Echange de chaleur → égalité de la température nécessaire

Echange de charges → égalité des potentiels nécessaire

### C) Temps de relaxation d'un système



Définition : temps caractéristique de retour à l'équilibre (ex : circuit  $R,C$   $\tau = RC$ ).

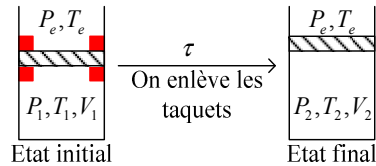
Inhomogénéité de densité dans un gaz → flux de matière ; retour à l'équilibre en

$T_p \sim \frac{L}{v^*} \sim 1\text{ms}$ . Inhomogénéité du champ de température → flux de chaleur ;  $\tau_T \sim 1\text{s}$ .

## II Transformations d'un système

### A) Définition

Transformation (notation :  $\tau$ ) : évolution d'un système d'un état initial vers un état final sous l'effet d'une modification des contraintes extérieures imposées au système.



### B) Transformation quasi-statique

Définition : une transformation est quasi-statique lorsque le système est à chaque instant infiniment voisin d'un état d'équilibre interne.

Les variables d'état sont donc définies pendant la transformation et varient continûment. Au cours d'une transformation élémentaire (ou étape infinitésimale de la transformation, notée  $d\tau$ ) : les paramètres  $P, V, T$  donnent  $P + dP, V + dV, T + dT$ . De plus, les paramètres d'état vérifient toujours l'équation d'état.

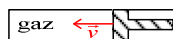
Condition nécessaire et suffisante pour que la transformation soit quasi-statique : il faut que la durée de la transformation soit très supérieure aux temps de relaxation du système (donne donc le temps au système d'atteindre un équilibre interne à chaque étape de la transformation)

### C) Transformation réversible

Définition : une transformation réversible est une transformation quasi-statique renversible : la transformation inverse ( $\tau^{-1}$ , état final  $\rightarrow$  état initial) est une transformation possible du système. Attention : la transformation inverse doit être exactement dans le sens inverse de la transformation, pas une transformation complètement différente (qui est toujours possible d'une manière ou d'une autre).

Caractérisation : une transformation est réversible lorsque le système est infiniment voisin d'un état d'équilibre (pas seulement interne contrairement à une transformation quasi-statique) au cours de chaque étape de la transformation.

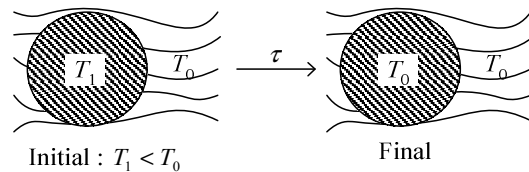
### D) Exemples de transformations quasi-statiques et réversibles



On comprime le gaz en enfonçant le piston à la vitesse  $v$

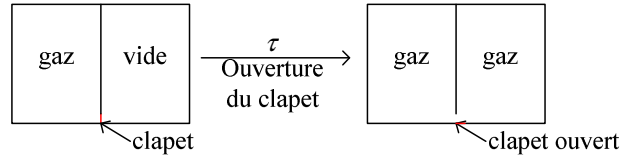
La transformation est quasi-statique si  $v \ll v^*$  : homogénéité et définition de  $P$  et  $T$  pendant la compression. Si  $v \sim v^*$  : onde de choc (discontinuité de  $P$  et  $T$ ), donc non quasi-statique.

Thermostat à  $T_0$  :



Pendant la transformation :  $T_{\text{solide cœur}} < T_{\text{solide surface}}$ , donc le système n'est pas en équilibre interne, donc la transformation n'est pas quasi statique. Transformation quasi-statique alternative : on fait varier lentement la température du thermostat de  $T_1$  à  $T_0$ .

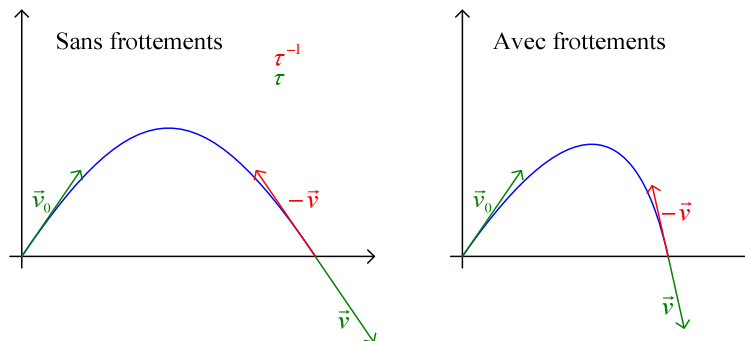
Diffusion d'un gaz :



Si la taille du clapet est grande, la transformation n'est pas quasi-statique. Si elle est petite, la transformation est quasi-statique (mais irréversible dans tout les cas).

Les réactions chimiques sont des transformations irréversibles.

Idem pour les frottements :



Hystérésis : le système n'a pas d'équation d'état (exemple : ressort étiré au-delà de sa limite d'élasticité). La transformation est alors irréversible.

Remarque : on parle de réversibilité interne lorsqu'une transformation est quasi-statique, et que l'irréversibilité est localisée hors du système.

## E) Transformations usuelles

Transformation isochore : à volume constant ( $V_i = V(t) = V_f$ )

Transformation isotherme : à température constante ( $T_i = T(t) = T_f$ )

Transformation isobare : à pression constante ( $P_i = P(t) = P_f$ )

Transformation adiabatique/diathermane : sans échange de chaleur entre le milieu extérieur et le système.

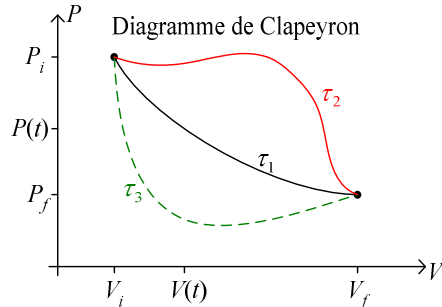
Transformation monotherme : réalisée à  $T_{\text{extérieure}}$  constante (donc  $T_i = T_f = T_{\text{extérieure}}$  mais  $T(t)$  peut être quelconque)

Transformation monobare : réalisée à  $P_{\text{extérieure}}$  constante (donc  $P_i = P_f$ )

## F) Représentation graphique d'une transformation quasi-statique

Exemple : fluide d'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ .

Transformation quasi-statique : état initial  $(P_i, V_i, (T_i)) \xrightarrow{P(t), V(t)} \tau$  état final  $(P_f, V_f, (T_f))$



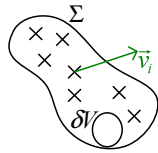
$\tau_1$  : transformation quasi-statique (sur ce diagramme, on reconnaît une isotherme)

$\tau_2$  : une autre transformation quasi-statique (monotherme ici) (il existe une infinité de transformations quasi-statiques allant d'un point à l'autre)

$\tau_3$  : transformation non quasi-statique : les pressions et volumes intermédiaires ne sont pas définis (d'où les pointillés sur le diagramme : on ne connaît pas le "chemin")

## III Energie interne : 1<sup>er</sup> principe

### A) Energie totale et énergie interne d'un système



$\Sigma$  : enceinte contenant  $N$  molécules identiques de masse  $m$ , et de vitesses  $\vec{v}_i$ .

Vitesse moyenne :  $\vec{V}(M) = \frac{1}{\delta N} \sum_{i=1}^{\delta N} \vec{v}_i$  ( $\delta N$  : nombre de molécules dans  $\delta V$

mésoscopique). On suppose que  $\vec{V}(M) = \vec{V}$  indépendant de  $M$  (correspond à un mouvement de translation)

$$\forall i \in \{1, 2, \dots, n\}, \vec{v}_i = \vec{V} + \underbrace{(\vec{v}_i - \vec{V})}_{\substack{\text{vitesse de } i \text{ dans} \\ \text{le référentiel lié à } \Sigma}}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N e_{c,i, \text{translation}} &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\vec{V} + (\vec{v}_i - \vec{V}))^2 \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m V^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\vec{v}_i - \vec{V})^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \times 2 \times \vec{V} \cdot (\vec{v}_i - \vec{V}) \\ &= \underbrace{\frac{1}{2} m_{\Sigma} V^2}_{= E_c \text{ (macro)}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\vec{v}_i - \vec{V})^2}_{= \varepsilon_{c,i} \text{ dans un réf.}} + \vec{V} \cdot mN \underbrace{\left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{v}_i - \vec{V}) \right)}_{= \langle \vec{v}_i - \vec{V} \rangle_i = \vec{0}} \end{aligned}$$

où  $\Sigma$  est au repos

D'où le théorème de Koenig :  $\sum_{i=1}^N e_{c,i,\text{translation}} = E_c^{\text{macro}} + \mathcal{E}_{c,t}$

Energie totale d'un système constitué de  $N$  particules microscopiques :

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N (e_{c,i} + e_{p,i}^{\text{interne}} + e_{p,i}^{\text{extérieur}}) \quad \text{où} \quad e_{c,i} = e_{c,\text{translation},i} + e_{c,\text{vibration},i} + e_{c,\text{rotation},i} \quad \text{et} \quad e_{p,i} \quad \text{est}$$

l'énergie potentielle de la molécule  $i$ .

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{tot}} &= E_C^{(\text{macro})} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} m(\vec{v}_i - \vec{V})^2 + e_{c,\text{vibration},i} + e_{c,\text{rotation},i} \right)}_{\mathcal{E}_C^{(\text{micro})}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N e_{p,i}^{\text{interne}}}_{\mathcal{E}_P^{(\text{micro})}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N e_{p,i}^{\text{extérieur}}}_{E_P^{(\text{macro})}} \\ &= \underbrace{E_C + E_P}_{E_{\text{méca}}} + \underbrace{\mathcal{E}_C + \mathcal{E}_P}_{U : \text{énergie interne du système}} \end{aligned}$$

En mécanique, on considère que  $U = \text{cte}$

En thermodynamique, on considère que  $E_{\text{méca}} = \text{cte}$

Energie interne  $U$  :

$$\text{Gaz parfait monoatomique : } U = \frac{3}{2} nRT$$

Gaz parfait polyatomique ( $e_{c,\text{translation},i} + e_{c,\text{vibration},i} + e_{c,\text{rotation},i}$ ) :  $U = U(T)$  (1<sup>ère</sup> loi de Joule)

Gaz réel ( $\mathcal{E}_C + \mathcal{E}_P$ ) :  $U = U(T, V)$

Système chimique ( $\mathcal{E}_C + \mathcal{E}_P$  (dont  $\mathcal{E}_{p,\text{liaison covalence}}$ ))

Système nucléaire ( $\mathcal{E}_C + \mathcal{E}_P$  (dont  $\mathcal{E}_{p,\text{nucléaire}}$ ...))

## B) Enoncé du 1<sup>er</sup> principe

1 : à tout système qui possède une équation d'état, on peut associer une fonction d'état du système :  $U$  (énergie interne)

2 : au cours d'une transformation quelconque du système,  $\Delta \mathcal{E}_{\text{tot}} =$  énergie reçue du milieu extérieur

## C) Energie interne d'état du système

Le système est décrit par ses variables d'état  $X, Y, Z$ .

Equation d'état  $F(X, Y, Z) = 0$

Alors d'après le 1<sup>er</sup> principe  $U$  s'écrit  $U(X, Y, Z)$  (ou  $U(X, Y)$  ou  $U(Y, Z)$  ou  $U(X, Z)$  puisqu'ils sont exprimés les uns par rapport aux autres)

Exemple :  $A \xrightarrow{\tau} B$ .  $\Delta U_{\tau} = U(B) - U(A)$  ne dépend que de  $A$  et  $B$  et non pas des étapes intermédiaires de la transformation.

## D) Conservation de l'énergie d'un système isolé

• Système isolé :  $\Delta \mathcal{E}_{\text{tot}} = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$  (si  $E_C = \text{cte}$  sinon  $\Delta(U + E_C = 0)$ )

• Système fermé : système+milieu extérieur = univers  $\rightarrow$  isolé ☺.

$$\Rightarrow \Delta(U_{\text{univers}} + E_{C,\text{univers}}) = 0$$

$$\Leftrightarrow \Delta(U_{\text{système}} + U_{\text{m ext}} + E_{C,\text{système}} + E_{C,\text{m ext}}) = 0$$

$$\text{Donc } \Delta(U_{\text{système}} + E_{C,\text{système}}) = -\Delta(U_{\text{m ext}} + E_{C,\text{m ext}})$$

= énergie reçue par le système/cédée par le milieu ext.

$$= \underbrace{W}_{\text{travail}} + \underbrace{Q}_{\text{chaleur}}$$

$$W(\text{travail des forces extérieures au système}) = \underbrace{W^C}_{F \text{ conservatives}} + \underbrace{W^{NC}}_{F \text{ non conservatives}} = -\Delta E_p + W^{NC}$$

$$\text{Donc } \Delta(U_{\text{système}} + E_{C,\text{système}} + E_p) = W^{NC} + Q \Leftrightarrow \Delta \mathcal{E}_{\text{tot}} = W^{NC} + Q$$

Si  $E_{C,\text{système}} = \text{cte}$ ,  $\Delta U = W + Q$

$W + Q$  ne dépend donc que de  $U_{\text{initial}}$  et  $U_{\text{final}}$ , pas de la transformation (attention,  $W$  et  $Q$  séparément peuvent en dépendre)

Expression différentielle :

Pour une transformation élémentaire du système, d'après le premier principe :

$dU = \delta W + \delta Q$  (Attention,  $\delta W$  et  $\delta Q$  ne sont pas des variations de travail et de chaleur, mais un travail élémentaire et un transfert thermique élémentaire ; il n'existe pas de "variation de travail" ou "de chaleur").

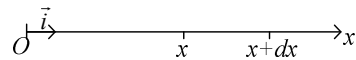
## IV Travail reçu par un système

### A) Définition

Travail  $W$ , ou travail élémentaire  $\delta W$  reçue par un système : énergie reçue sous forme de travail des forces extérieures au système.

Exemples :

Système ressort :

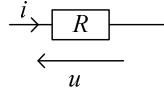


$$\vec{F}_{\text{ext}} = F_{\text{ext}}(x) \vec{i}$$

$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot dx \vec{i} = F_{\text{ext}} dx$$

Pour une transformation quelconque au cours de laquelle la longueur du ressort passe de  $x_1$  à  $x_2$ ,  $W = \int_1^2 \delta W = \int_{x_1}^{x_2} F_{\text{ext}}(x) dx$  Si  $W$  ou  $\delta W > 0$  : le système reçoit de l'énergie. Si  $W$  ou  $\delta W < 0$  : le système cède de l'énergie.

Système dipôle :



$$\delta W_{\text{dipôle}} = P dt = u \times i \times dt. \text{ Entre } t_1 \text{ et } t_2, W = \int_{t_1}^{t_2} u(t) i(t) dt$$

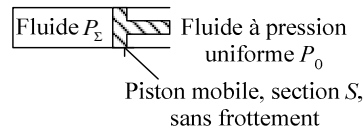
## B) Travail de la pression extérieure

### 1) Notion de pression extérieure/de frontière

Définition :  $P_{\text{ext}}$  ou  $P_f = P_{\Sigma}$  à l'équilibre mécanique avec le milieu extérieur  

$$= \frac{F_{\text{ext}} \text{ (intensité de la force m.ext -> système)}}{S \text{ (surface de contact entre le système et le m.ext)}}$$

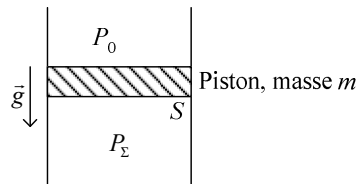
Exemples (cas où  $P_{\text{ext}}$  est uniforme sur toute la surface de contact entre le système et le milieu extérieur) :



Equilibre mécanique du piston :

$$\sum \vec{F}_{\rightarrow \text{piston}} = \vec{0} \Leftrightarrow \vec{F}_{\Sigma \rightarrow \text{piston}} + \vec{F}_{P_0 \rightarrow \text{piston}} = \vec{0} \Leftrightarrow P_{\Sigma} S \vec{i} + P_0 S (-\vec{i}) = \vec{0} \Leftrightarrow P_{\Sigma} = P_0$$

La pression frontière correspond donc à  $P_0$ , la pression du fluide extérieur.

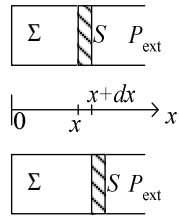


Equilibre mécanique du piston :

$$\vec{F}_{\Sigma \rightarrow \text{piston}} + \vec{F}_{P_0 \rightarrow \text{piston}} + \vec{P}_{\text{piston}} = \vec{0} \Leftrightarrow P_{\Sigma} S \vec{k} + P_0 S (-\vec{k}) + mg (-\vec{k}) = \vec{0}$$

$$\Leftrightarrow P_{\Sigma} S = \underbrace{P_0 S + mg}_{F_{\text{ext}}} \Leftrightarrow P_{\Sigma} = \frac{F_{\text{ext}}}{S} = P_{\text{ext}}$$

## 2) Travail élémentaire de $P_{\text{ext}}$



Pour un déplacement infinitésimal du piston de  $x$  à  $x + dx$  :

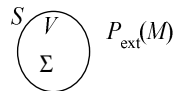
$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{x} = P_{\text{ext}} S (-\vec{i}) \cdot dx \vec{i} = -P_{\text{ext}} S dx = -P_{\text{ext}} dV \quad \text{avec } V = s \times x :$$

Volume occupé par le système (valable quelle que soit la forme de la surface de contact entre le système et le milieu extérieur).

Pour une transformation au cours de laquelle le volume du système passe de

$$V_1 \text{ à } V_2 : W = \int_1^2 \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}}(V) dV$$

## 3) Cas où $P_{\text{ext}}$ n'est pas uniforme



Découpage de  $S$  en surfaces infinitésimales  $dS$  puis calcul.

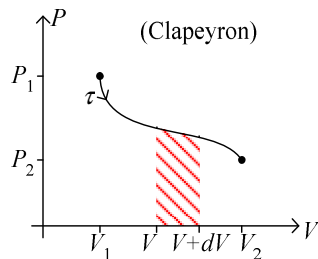
## C) Cas où la transformation est réversible

A chaque étape, le système est infiniment voisin d'un équilibre avec le milieu extérieur :  $P_{\Sigma} \approx P_{\text{ext}}$ . Donc  $\delta W_{\text{rev}} = -P_{\Sigma} dV$ , ne dépend plus du milieu extérieur.

On admet que ce résultat est valable même si la transformation est seulement réversible interne.

## D) Représentation graphique

On considère une transformation réversible,  $\delta W = -PdV$



Lorsque le volume du système passe de  $V$  à  $V + dV$ ,

$\delta W = -PdV = -\text{Aire sous la courbe représentative de la transformation (en représentation de Clapeyron)}$ .



Pour la transformation complète :

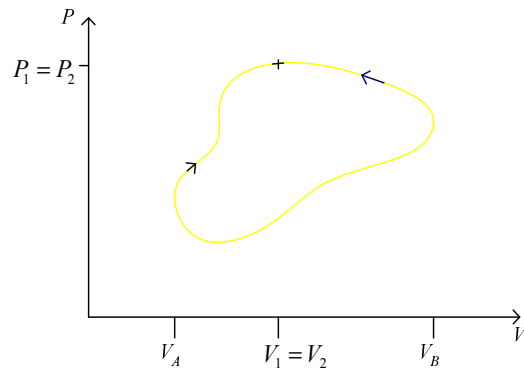
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\text{Aire sous la courbe } P(V) \text{ si } V_1 < V_2.$$

Ainsi, pour une détente (augmentation de volume),  $W = -\text{Aire} < 0$  le système fournit donc de l'énergie en se détendant.

Inversement, pour une compression (diminution de volume),  $W = +\text{Aire} > 0$  le système reçoit de l'énergie.

$W$  dépend de la transformation considérée, contrairement à  $U$  : deux transformations ayant même état final et même état initial peuvent avoir un travail différent.

Transformation cyclique (réversible)



Décomposition de la transformation en deux parties

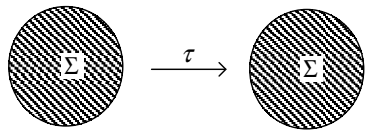
$$W_{\text{cycle}} = -\text{Aire} + \text{Aire} \text{ (délimitée par la transformation)} > 0.$$

C'est donc un cycle résistant ( $\leftarrow$ ). Inversement, pour ( $\rightarrow$ ),  $W_{\text{cycle}} = -\text{Aire}$  délimitée par la transformation  $\leftarrow$ , le cycle est moteur.

## V Notion de chaleur ou flux thermique

### A) Mise en évidence

Thermostat à  $T_0$ .



Système à  $T_1 < T_0$   
GP, indilatable

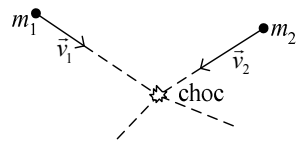
Système à  $T_0$

$$\text{D'après le 1}^{\text{er}} \text{ principe : } \Delta U = \underbrace{W}_{=0} + Q$$

Or,  $\Delta U = U(T_0) - U(T_1) > 0$ . Le système reçoit donc une forme d'énergie qui ne correspond à aucun travail extérieur, appelée chaleur ou flux thermique.

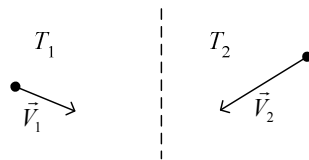
## B) Origine microscopique du flux thermique

### 1) Flux thermique par conduction



Si  $E_{C_1} < E_{C_2}$  on aura, en moyenne,  $E'_{C_1} > E_{C_1}$  et  $E'_{C_2} < E_{C_2}$  (où  $E'_C$  est l'énergie cinétique après le choc). La particule la plus énergétique cède donc de l'énergie à la particule la moins énergétique.

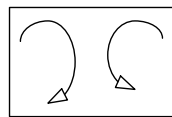
Conséquence (avec  $T_1 < T_2$ ) :



En moyenne  $E_{C_1} < E_{C_2}$ . A l'interface, on observe, à cause des chocs, un transfert d'énergie entre le milieu 1 et le milieu 2. On a donc un flux d'énergie du milieu 2 vers le milieu 1. ( $U_1$  augmente et  $U_2$  diminue)

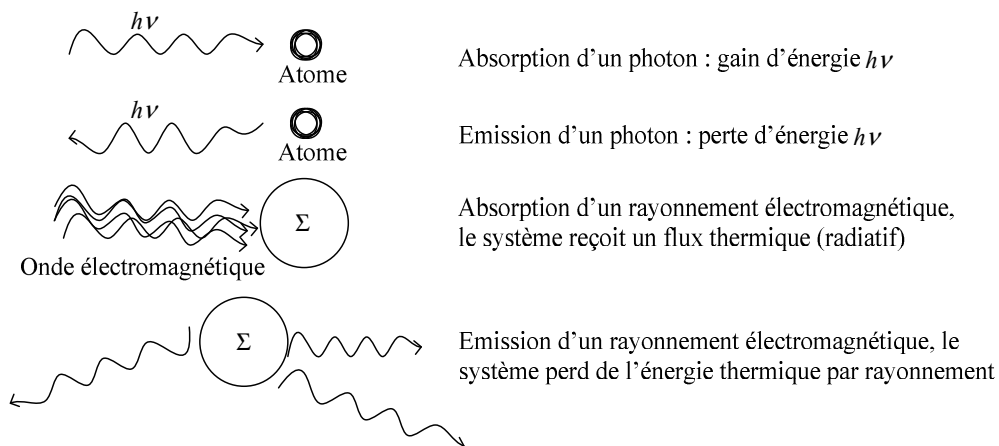
Un transfert par les chocs correspond à un transfert thermique par conduction. C'est un processus de diffusion (de la chaleur) lent et peu efficace.

### 2) Transfert convectif



Mouvement de la matière qui homogénéise la température (plus efficace que la conduction).

### 3) Transfert thermique par rayonnement

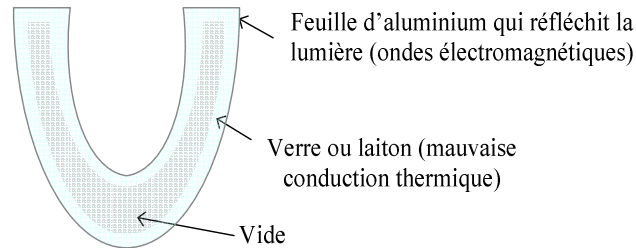


Il peut se propager dans le vide, contrairement aux autres types de transfert.

### C) Récipients athermanes

Athermane = Adiabatique (imperméable à la chaleur), par opposition à diatherme ou diathermane.

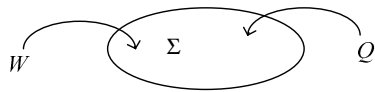
Principe d'un calorimètre :



Pour qu'une transformation soit adiabatique, il faut un récipient athermane et qu'elle soit rapide (le calorimètre n'est pas parfait)

Pour qu'une transformation soit isotherme, il faut au contraire un récipient diatherme et qu'elle soit très lente (pour permettre l'équilibre thermique avec le milieu extérieur).

Remarque (représentation des transferts) :



Par convention,  $Q$  et  $W$  sont les quantités de chaleur et les travaux reçus par le système (pour représenter ce qui sort, mettre une quantité négative)