

Chapitre 2 – Transformations thermodynamiques

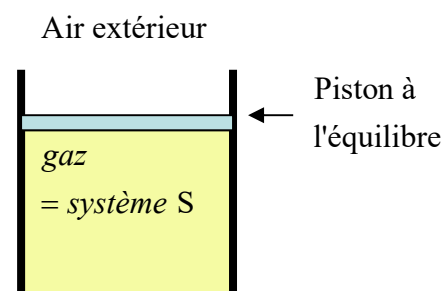
A – ETAT - définitions

Exemple : gaz enfermé dans un piston.

Système **isolé** : aucun échange avec l'extérieur.

Système **fermé** : pas d'échange de matière mais échanges d'énergie possibles.

Système **ouvert** : échanges de matière et d'énergie possibles.



L'état d'un système gazeux peut être caractérisé par des **variables d'état** : pression p , volume V , température T , quantité de matière n , si on peut effectivement définir ces variables à l'instant t considéré. Attention, lorsqu'un gaz subit une compression violente, cela crée un échauffement local (la température dépend du point de mesure) et des ondes de compression (la pression n'est pas la même partout). Dans ce cas, on ne peut pas parler de « la température du système » ou « la pression du système ».

Lorsque les variables d'état d'un système S sont *constantes* (dans le temps) et *uniformes* (dans l'espace), et si on ne constate plus d'échange d'énergie ni de matière avec l'extérieur, on dit que le système S est à l'équilibre thermodynamique ; son état est un **état d'équilibre**.

Considérons deux systèmes S_1 et S_2 identiques. Le volume du système $S = S_1 \cup S_2$ est la somme des volumes de S_1 et de S_2 : $V = V_1 + V_2 = 2V_1$. On peut dire la même chose pour les quantités de matière. Toutes les variables d'état qui se comportent de la même façon sont appelées variables **extensives**.

Au contraire, si l'on réunit les deux systèmes S_1 et S_2 , la température du système global $S = S_1 \cup S_2$ est la même que la température de chacun des sous-systèmes.

Les variables d'état qui se comportent de cette façon sont appelées **intensives**.

Dans le cas d'un gaz parfait, on sait que les variables d'état sont reliées entre elles par la relation $PV = nRT$. Une telle relation s'appelle une **équation d'état**.

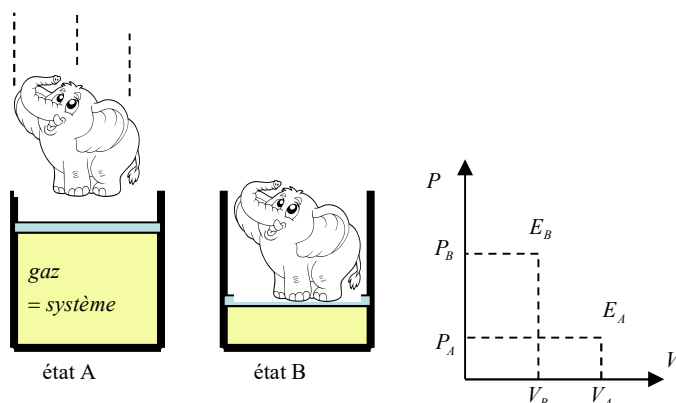
Autre exemple d'équation d'état : $P(V - nb) = nRTe^{-a/VRT}$

Cette relation indique que parmi les 4 variables p, V, n et T , seules trois sont indépendantes. On constate bien expérimentalement que lorsque trois de ces variables sont fixées, l'état du système est déjà bien déterminé.

B – TRANSFORMATIONS

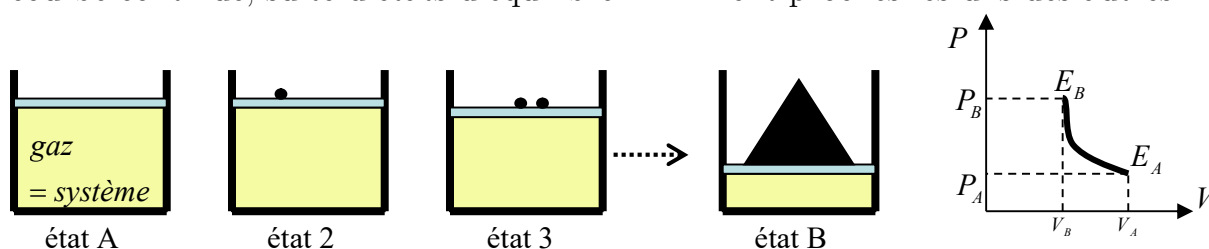
Imaginons qu'un éléphant de $M = 5t$ saute sur le piston précédent :

Dans l'état initial A et dans l'état d'équilibre final B les variables d'état du gaz sont bien définies. Par contre entre ces deux états, les tourbillons, les oscillations, les variations locales de température empêchent de pouvoir définir la pression et la température du système au cours de la



transformation. On ne peut donc pas tracer la « trajectoire » du système dans les coordonnées P-V ci-dessus entre les états A et B. La transformation (c'est-à-dire le passage du système de A à B) est dite *brutale*.

Par contre on pourrait imaginer passer « continûment » de A à B en ajoutant une par une un nombre N de masses infinitésimales m sur le piston (par exemple 5 tonnes de fourmis). On peut alors placer N points intermédiaires sur le graphique précédent, et à la limite où $N \rightarrow \infty$ et $m \rightarrow 0$, on obtient alors une courbe continue, suite d'états d'équilibre infiniment proches les uns des autres.

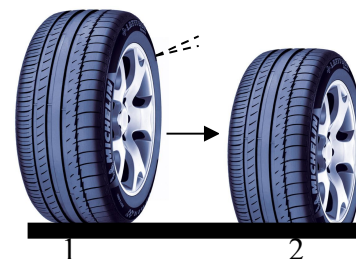


Une telle transformation est dite *quasi-statique*. C'est un cas limite idéal.

En pratique, pour qu'une transformation soit considérée comme quasi-statique, il suffit qu'elle soit suffisamment *lente* pour que la température et la pression du système (souvent : du gaz) soit bien définies à chaque instant.

Si *en plus d'être quasi-statique*, la transformation se fait sans aucun phénomène dissipatif (c'est-à-dire ici sans aucun frottement) et si le système est à chaque instant en équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur ($T_{\text{système}} = T_{\text{extérieur}}$ à chaque instant), alors la transformation est dite *réversible*. En effet, dans ce cas, il suffit d'inverser infiniment peu les paramètres extérieurs (nombre de fourmis déposées sur le piston par exemple) pour *inverser* la transformation en repassant par les mêmes états d'équilibre.

Pour éclaircir la distinction entre quasi-statique et réversible, donnons un exemple de transformation quasi-statique non réversible. Considérons comme système (ouvert) l'air contenu dans un pneu. On perce ce pneu en faisant un trou microscopique.



Cette transformation est bien quasi-statique car très lente, si bien que la température et la pression sont bien définies et uniformes à chaque instant (décroissance lente de la pression initiale à la pression atmosphérique). C'est une succession d'états d'équilibre de l'air contenu à l'intérieur du pneu. Par contre elle n'est pas réversible, car les molécules d'air qui se situent à proximité du trou ne sont *pas en équilibre avec le milieu extérieur*. La plupart de ces molécules sont d'ailleurs violemment éjectées à l'extérieur et la pression de cet air qui sort diminue brutalement.

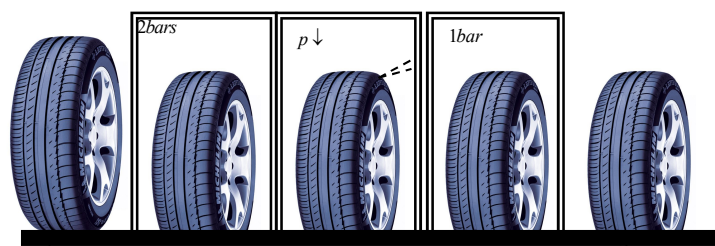
Autre exemple : prenons comme système non pas le gaz seul, mais le gaz + le piston de l'exemple précédent. Si l'on comprime tout doucement le gaz avec le piston, mais que ce dernier frotte contre les parois du cylindre, la transformation est encore quasi-statique mais non réversible.

Un critère simple pour reconnaître si une transformation est réversible : imaginez le « film » de la transformation passé à l'envers. Si l'on obtient quelque chose d'irréaliste, c'est que la transformation n'est pas réversible. Par exemple, on imagine difficilement un pneu qui se regonfle tout seul sans pompe.

Une transformation réversible est un cas limite idéal. Aucune transformation réelle n'est parfaitement réversible. Mais nous verrons que pour déterminer l'évolution de certaines variables d'état du système (comme son énergie interne), il suffira d'imaginer une transformation réversible qui parte du même état initial et qui aboutisse au même état final que la transformation réelle. Bref, peu importe si une telle transformation n'existe pas, du moment que cela permet d'effectuer les calculs nécessaires. Prenons quand même un exemple.

Supposons que le pneu précédent est gonflé à 2 bars. Plaçons ce pneu dans un « caisson hyperbare » de pression 2

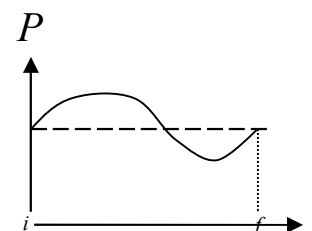
bars (le pneu aura déjà l'apparence d'être dégonflé puisque les forces de pression se compensent, mais il contient encore tout l'air initial). Faisons un petit trou dans le pneu et diminuons



progressivement la pression du caisson de 2 bars à la pression atmosphérique (1 bar). Pour l'air du pneu, l'état initial et l'état final sont les mêmes que

précédemment, mais cette nouvelle transformation est réversible puisque l'on peut effectivement réaliser la transformation inverse (remise en pression progressive du caisson, rebouchage du trou, suppression du caisson). Si la transformation « avec caisson » permet de faire des calculs sur des variables d'état (par exemple un calcul de variation d'énergie entre état initial et final), alors le résultat de ces calculs sera le même que pour la transformation réelle. C'est l'intérêt de ces transformations idéales.

Une transformation est dite **isobare** si la pression du système est constante. Elle est **monobare** si le milieu extérieur a une pression constante. Alors en général, dans l'état initial comme dans l'état final le système est en équilibre avec le milieu extérieur qui lui impose sa pression, et dans ce cas : $P_i = P_f$.



Une transformation est **isotherme** si la température du système est constante. Elle est **monotherme** si le milieu extérieur a une température constante. Alors en général, dans l'état initial comme dans l'état final le système est en équilibre avec le milieu extérieur qui lui impose sa température : dans ce cas $T_i = T_f$.

Une transformation est **isochore** si le volume du système est constant.

Une transformation est **adiabatique** si le système n'échange aucune chaleur avec l'extérieur.

Les propriétés d'un gaz (ou d'un système plus général) au voisinage de l'équilibre peuvent être caractérisées par des **coefficients thermoélastiques**.

Par exemple lorsque l'on chauffe un gaz en maintenant sa pression constante, on constate que son volume augmente. On peut quantifier cette propriété en

déterminant le coefficient de dilatation isobare $\alpha \triangleq \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \lim_{\substack{\Delta V \rightarrow 0 \\ P = \text{const}}} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)$.

Inversement si ce coefficient est connu, on peut déterminer la (petite) augmentation de volume correspondant à une (petite) augmentation de température. En effet $\Delta V \approx \alpha V \Delta T$.

En thermodynamique on se sert également de deux autres coefficients

thermoélastiques qui sont notés $\beta \triangleq \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ et $\chi \triangleq -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. On verra que ces

coefficients sont liés entre eux.