

1 Système thermodynamique et 1er principe

Avant de commencer, il est bon de rappeler que la physique est en charge de décrire les phénomènes naturels, c'est donc une science décrivant les phénomènes réelles. Vous pouvez donc parfaitement utiliser vos expériences personnels afin de vous représenter les phénomènes que nous allons étudier dans ce cours.

1.1 Les systèmes thermodynamiques

Pour rappel, un système physique est l'ensemble de la matière et du rayonnement contenu dans une région de l'espace délimité de l'environnement par une enceinte (pas forcément physique). Un système peut être:

- **Ouvert:** permet l'échange de matière avec l'environnement
- **Fermé:** ... l'inverse
- **Diatherme:** permet échange de chaleur avec l'environnement
- **Adiabatique:** ... l'inverse
- **déformable:** ... c'est dans le nom, permet variation de volume
- **isolé:** pas d'interaction avec l'environnement

en ce qui concerne les parois de ces systèmes, c'est vraiment pareil en fait. Notons tout de même qu'une paroi **perméable** peut laisser passer de la matière (\neq **imperméable**).

1.2 Quelques définitions importantes

- **Échelle microscopique :** échelle des atomes, particules, ions... (en gros c'est petit)
- **Échelle macroscopique :** échelle où la matière constitue un milieu continu: un humain, une fourmi, une planète ... en gros c'est grand
- **Système ouvert :** l'enceinte du système permet un échange de matière avec l'environnement, en opposition à un **système fermé**.
- **Système adiabatique :** pas d'échange de chaleur entre le système et l'extérieur.
- **Système isolé :** le système ne permet pas d'interactions avec l'extérieur (pas d'échange d'énergie ni de matière permis avec l'extérieur).
- **L'état d'un système :** caractérisé par ses propriétés physiques et décrites par ses variables d'état.

- **Variables d'état :** *variables d'état* $\{X_1, X_2, \dots\}$ des *fonctions d'état* $F(X_1, X_2, \dots)$ servant à décrire une propriété physique. Ce sont des paramètres mesurables qui rendent compte de l'état du système. par exemple: la température, pression, volume, quantité de matière...
- **Processus de changement d'état :** Interaction entre le système et l'environnement pouvant être mécanique, thermique (transfert de chaleur) ou chimique (transfert de matière).

1.3 Quelques notions mathématiques :

- 1) Dérivée partielle :

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad \text{resp. y} \quad (1)$$

On pourrait le définir comme: dériver une fonction par rapport à une variable (ici x) en considérant les autres comme des constantes.

On définit le gradient de $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ comme ∇f tel que :

$$\nabla f = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (2)$$

- 2) Différentielle de $f(x, y)$:

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} dx_i \quad (3)$$

- 3) Dérivée temporelle : avec $f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t))$:

$$\frac{df(x_1, x_2, \dots, x_n)}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} \quad (4)$$

- 4) Le multiplicateur de Lagrange :

Prenons une fonction à plusieurs variables $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ et on cherche à connaître ses extréums. Dans le cas où toutes les variables de la fonction sont indépendantes entre elles, il suffit de chercher les points où le gradient est nul.

Cependant, lorsque les variables dépendent les unes des autres, cette méthode devient caduque. Dans ce cas, on peut utiliser la méthode du **multiplicateur de Lagrange** pour prendre en compte ce qu'on appelle **les contraintes du système**.

Une contrainte est une équation $g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ qui doit être satisfaite par les variables de la fonction dont on cherche l'extremum.

La méthode du multiplicateur de Lagrange permet de prendre en compte ces m contraintes en introduisant des coefficients $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ associés à chaque équation de contrainte. Ces λ sont des multiplicateurs de Lagrange. Ensuite, on définit une nouvelle fonction L appelée fonction de Lagrange tel que :

$$L(x_1, x_2, \dots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \lambda_1 g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) + \lambda_2 g_2(x_1, x_2, \dots, x_n) + \dots + \lambda_m g_m(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (5)$$

La fonction de Lagrange est une fonction qui combine la fonction initiale $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ et une combinaison linéaire des fonctions g_i . Ensuite, on calcule le gradient de la fonction de Lagrange et on cherche où celui-ci s'annule pour trouver les points où la fonction initiale est extrême sous les contraintes données. Il est important de noter que la contrainte $\lambda g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ afin de pouvoir trouver les extrema de la fonction f sans altérer ses propriétés.

Par exemple, on veut trouver le maximum de la fonction $f(x_1, x_2) = x_1 + x_2$ sous la contrainte $g(x_1, x_2) = x_1^2 + x_2^2 = 1$.

Tout d'abord, formons la fonction de Lagrange :

$$L(x_1, x_2, \lambda) = f(x_1, x_2) + \lambda g(x_1, x_2) = x_1 + x_2 - \lambda(x_1^2 + x_2^2 - 1)$$

Ensuite, calculons le gradient de L :

$$\nabla L = \left(\frac{\partial L}{\partial x_1}, \frac{\partial L}{\partial x_2}, \frac{\partial L}{\partial \lambda} \right) = (1 - 2\lambda x_1, 1 - 2\lambda x_2, x_1^2 + x_2^2 - 1)$$

On cherche les points qui annulent le gradient :

$$1 - 2\lambda x_1 = 0, \quad 1 - 2\lambda x_2 = 0, \quad x_1^2 + x_2^2 - 1 = 0$$

En résolvant ces équations, on a $x_1 = x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Par conséquent, le point $(x_1, x_2) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$ maximise la fonction $f(x_1, x_2) = x_1 + x_2$ sous la contrainte $g(x_1, x_2) = x_1^2 + x_2^2 = 1$.

1.4 Grandeurs :

Une **grandeur extensive** est une grandeur (X) dont la valeur pour un système thermodynamique composé de plusieurs sous-systèmes (X_i) est égale à la somme des valeurs correspondant à chaque sous-systèmes (donc $X = \sum X_i$). On y retrouve par exemple la **quantité de matière** $N = N_1 + N_2$, la **masse** M ,

la **quantité de mouvement P** , le **Moment cinétique L** , l'**énergie E** et le **volume V** . Cela signifie que si vous avez deux systèmes identiques, la grandeur extensive totale est la somme des grandeurs de chaque système individuel. Par exemple, la masse, le volume et la quantité de matière sont des grandeurs extensives. Pour faire plus simple, pour déterminer si une grandeur est extensive ou intensive, on se représente ce qui advient de cette grandeur lorsque la taille du système double (ex: volume). Si la grandeur est extensive, sa valeur double, alors que si elle est intensive, sa valeur reste inchangée (ex: pression).

Une **grandeur densitaire** est une grandeur extensive divisée par le volume ou la masse du système.

Une **grandeur intensive** est conjuguée à une valeur extensive, en d'autre terme, **c'est la dérivée de l'énergie par rapport à l'une de ces valeurs**. *Remarque* : une valeur intensive est une grandeur physique qui ne dépend pas de la quantité de matière ou de la taille du système.

Un système est **homogène** si ses fonctions d'état *scalaires* ne dépendent pas de la position dans le sous système. Il est **uniforme** si c'est des fonctions d'état *vectorielles*.

1.5 Processus:

un système thermodynamique peut interagir avec l'environnement au travers de **processus** qui changent son état. Ces processus peuvent être *mécaniques* via une déformation, *thermiques* via un transfert de chaleur ou encore *chimiques* via un transfert de matière.

1.6 Équation bilan:

L'équation bilan décrit l'évolution d'une fonction d'état extensive F due au **courant I_F** décrivant le transfert de la fonction d'état F de l'environnement au système, ainsi que la **source Σ_F** décrivant la variation de la fonction F dans le système.

$$\dot{F} = I_F + \Sigma_F \quad (6)$$

1.7 Premier principe de la thermodynamique

La **première loi de la thermodynamique** s'énonce comme:

"Pour tout système, il existe une fonction d'état scalaire et extensive E appelée énergie. Si le système est isolé, alors l'énergie est conservée."

Dans un **système isolé** on a $\dot{E} = 0$ et dans un **système ouvert** on a

$$\dot{E} = P^{\text{ext}} + I_W + I_Q + I_C = I_E + \Sigma_E \quad (7)$$

avec P^{ext} , I_W , I_Q , I_C respectivement les puissances extérieures (ex: liées aux énergies potentielles et à l'énergie cinétique du système), le courant mécanique, de chaleur et de matière. Pour rappel, dans un **système fermé** on a $I_C = 0$, dans un **système adiabatique** on a $I_Q = 0$ et pour un **système rigide** (c'est à dire qui ne varie pas en terme de volume) on a $I_W = 0$.

En ce qui concerne le **moment cinétique** L , dans un **système isolé** ou a $\dot{L} = 0$ mais dans un **système en interaction** $\dot{L} = M^{\text{ext}}$ avec M^{ext} le moment de force extérieur tout comme en mécanique.

1.8 Énergie interne

En reprenant notre équation (7), on peut réécrire,

$$\dot{E} = P^{\text{ext}} + I_W + I_Q + I_C \quad (8)$$

S'il existe un référentiel où le système est au repos, alors on peut écrire:

$$\dot{E} = \dot{U} + P^{\text{ext}} \quad (9)$$

Avec U l'**énergie interne** qui ne dépend que de l'état initial et final du système. Dans un système isolé, on a alors bien $\dot{U} = 0$, mais aussi que la puissance extérieure est nul alors $P^{\text{ext}} = 0$ dans ce cas, le premier principe (eq 8), devient:

$$\dot{E} = I_W + I_Q + I_C \quad (10)$$

Il est alors possible de définir :

Le **travail** : $W_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta W = \int_{t_i}^{t_f} P_W dt$

La **chaleur** : $Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta Q = \int_{t_i}^{t_f} I_Q dt$

Le **travail chimique**: $C_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta C = \int_{t_i}^{t_f} I_C dt$

Dans un système ouvert on a alors :

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f} + C_{i \rightarrow f} \quad (11)$$

Et dans un système fermé, nous pouvons écrire cette équation sous la forme:

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = \delta W + \delta Q = Tds - pdV \quad (12)$$

Où la seconde partie de l'équation sera expliquée dans le prochain chapitre.

Petit conseil, rappelez vous de vos cours de mécanique. Beaucoup de systèmes thermodynamiques sont similaires et font appel à vos connaissances de votre cours de Physique 1.