Thermodynamique CHAPITRE 2

Energie échangée par un système au cours d'une transformation

Dr N'CHO Janvier Sylvestre

Introduction

Une étude énergétique a pour but de mettre en évidence des échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur. En thermodynamique on distingue deux types d'échanges, le transfert mécanique (le travail des forces, souvent limité à celui des forces de pression) et le transfert thermique (la chaleur). Ces transferts ont lieu lorsque le système thermodynamique subit des transformations dues aux contraintes imposées par le milieu extérieur. Pour pouvoir quantifier ces échanges et les exprimer en fonction des paramètres thermodynamiques, il est nécessaire d'étudier les propriétés des différentes transformations.

Transformations thermodynamiques

Transformation, état initial, état final

On appelle transformation thermodynamique le passage d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre, appelé état initial, à un nouvel état d'équilibre, appelé état final. Lorsqu'on étudie une transformation thermodynamique il faut toujours bien préciser le système Σ considéré. Celui-ci devra toujours être un système fermé.

L'état d'équilibre suppose l'état d'équilibre mécanique et thermique

Transformation réversible

Une transformation thermodynamique est dite réversible si l'évolution se fait en passant par une suite continue d'états d'équilibre infiniment proches aussi bien pour le système étudié que pour le milieu extérieur. Si la transformation est réversible, les grandeurs physiques caractérisant l'état du système varient continûment entre l'état initial et l'état final. Par ailleurs, si la transformation est réversible, il est possible en partant de l'état final d'inverser le sens des grandeurs physiques pour revenir de ce fait au même état initial en passant par les mêmes états d'équilibre intermédiaires. Une transformation réversible est donc une transformation renversable dans le temps. La réciproque est également vraie : une transformation renversable dans le temps est réversible.

Transformation mécaniquement réversible

Une transformation pour un système thermodynamique est dite mécaniquement réversible si elle est réversible pour la variable pression. En d'autres termes, la pression P du système est définie à chaque instant et toujours égale à la pression extérieure, soit :

$$P = P_{ext}$$

Il est évident qu'une transformation réversible est en particulier mécaniquement réversible.

Transformation irréversible

L'évolution peut être brutale : seul un bilan global est possible, les états intermédiaires et les variables d'états ne sont pas définis. On dit alors que l'évolution est irréversible.

Les principales causes d'irréversibilité des processus est la présence, au sein des systèmes de forces de frottement (dissipation thermique liée aux frottements solide ou visqueux, diffusion thermique du chaud vers le froid, la plasticité, l'effet joule, etc) lesquelles dissipent de l'énergie non compensée.

Transformation quasi-statique

L'évolution peut être suffisamment lente pour que le système puisse être considéré comme étant à l'équilibre à chaque étape de la transformation. On dit alors que l'évolution est quasi-statique.

Lorsque l'évolution est quasi-statique, il est parfois possible de revenir de l'état final à l'état initial par les mêmes étapes intermédiaires : une telle évolution quasi-statique est alors réversible. On admet la propriété suivante :

Une évolution réversible est nécessairement quasistatique. En revanche une évolution quasi-statique peut être irréversible.

Transformation isochore

Une transformation est **isochore** si la surface qui délimite le système n'est pas déformée au cours de son évolution. **Le volume est donc** constant au cours de la transformation. En notant V_i , V_f et V le volume du système respectivement dans l'état initial, dans l'état final et dans un état intermédiaire quelconque au cours de la transformation,

on a: $V_i = V = V_f$

Un système enfermé dans un récipient rigide indéformable subit des transformations obligatoirement isochores. Lorsque la transformation est isochore, on connait à priori le volume dans l'état final.

 $\begin{array}{c} \text{gaz} \\ T_i, P_i, V_i \end{array} \longrightarrow \begin{bmatrix} \text{gaz} \\ T_f, P_f, V_f \end{bmatrix} T_0$

Figure 22.1 – Exemple de transformations isochore d'un échantillon de gaz. Le récipient indéformable impose un volume constant au gaz.

Transformation isobare

Une transformation est isobare quand la pression du système est définie tout au long de la transformation et garde une valeur constante.

En notant P_i , P_f et P la pression du système respectivement dans l'état initial, dans l'état final et dans un état intermédiaire quelconque

au cours de la transformation, on a : $P_i = P = P_f$.

$$P_i = P = P_f.$$

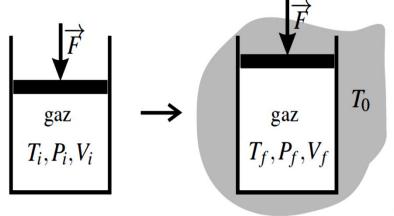


Figure 22.2 – Exemple de transformations isobare d'un échantillon de gaz. L'équilibre mécanique du piston de surface *S* impose au gaz une pression constante, $P_i = P = P_f = \frac{F}{\varsigma}$. Dans le cas représenté $T_f = T_0 > T_i$ donc $V_f > V_i$.

Transformation monobare

Une transformation monobare est une transformation au cours de laquelle la pression exercée par le milieu extérieur sur les parois mobiles du système garde une valeur P_0

constante :
$$P_{\text{ext}} = P_0$$

Une transformation isobare est obligatoirement monobare si le système a une paroi mobile. En notant P_i , P_f et $P_{\rm ext}$ la pression du système respectivement dans l'état initial, dans l'état final et à l'extérieur au cours de la transformation, on

$$a: \boxed{\boldsymbol{P_i} = \boldsymbol{P_f} = \boldsymbol{P_{\text{ext}}}}$$

Transformation isotherme

Une transformation est **isotherme** quand la température du système est définie tout au long de la transformation et **garde** une valeur constante.

En notant T_i , T_f et T la température du système respectivement dans l'état initial, dans l'état final et dans un état intermédiaire quelconque au cours de la transformation, on a : $T_i = T = T_f$.

Une transformation isotherme est nécessairement réversible, la transformation réelle qui s'en rapproche le plus est donc forcement très lente pour que l'équilibre thermique se produise à chaque instant.

Transformation monotherme

Une transformation monotherme est une transformation au cours de laquelle le milieu extérieur avec lequel le système échange de l'énergie par transfert thermique a une température T_0 constante : $T_{ext} = T_0$

Une transformation isotherme est obligatoirement monotherme s'il y a transfert thermique. Si le système est en contact thermique avec ce milieu extérieur dans l'état final, la condition d'équilibre thermique impose : $T_f = T_0$

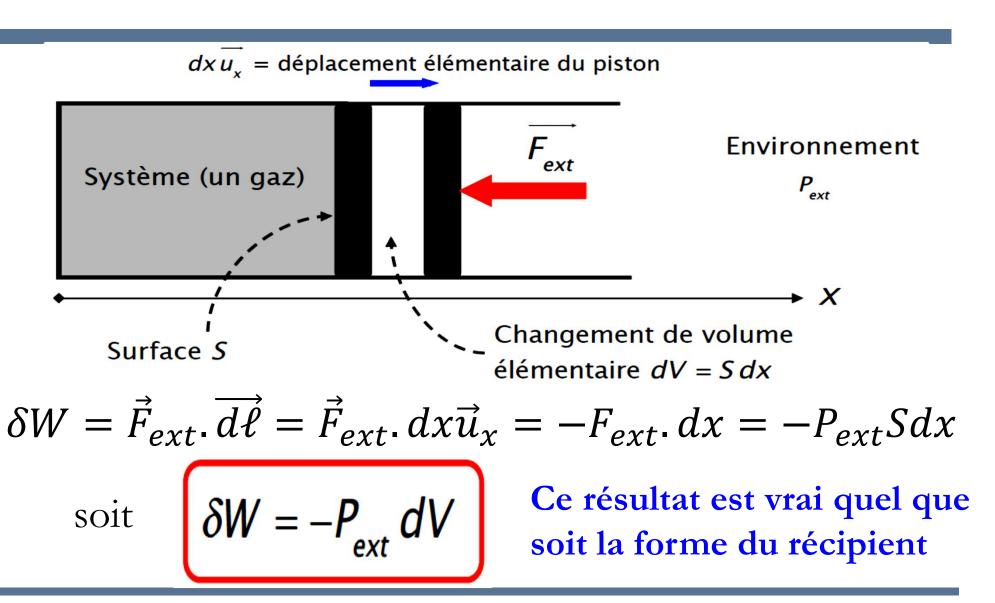
- Les transformations mono caractérisent l'extérieur.
- Les transformations iso caractérisent le système.

Autres Transformations

- ☐ Une transformation pour un système thermodynamique est dite **cyclique** si après une (ou plusieurs) transformation(s), l'état final est identique à l'état initial.
- En pratique il est impossible de réaliser une transformation parfaitement isotherme ou parfaitement adiabatique, une véritable évolution se situera entre ces deux situations idéales. On dit alors que cette transformation est **polytropique**.

Travail des forces de pression

Pour une transformation élémentaire



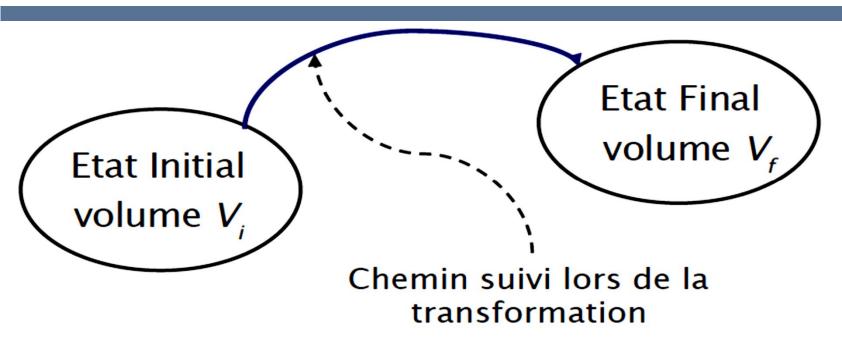
Pour une transformation élémentaire

- $\checkmark dV$ = variation de volume algébrique du gaz en m^3
- $\checkmark P_{ext}$ = Pression en Pa
- $\checkmark \delta W$ en J

Algébriquement:

- ✓ lors d'une compression V diminie, dV < 0 et $\delta W > 0$: Le gaz est comprimé, il reçoit effectivement du travail donc de l'énergie.
- ✓ lors d'une détente, V augmente, dV > 0 et $\delta W < 0$: Le gaz est expansion, il fournit ou cède effectivement du travail donc de l'énergie.

Pour une transformation finie



$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV \quad \text{(travail reçu par le gaz)}$$

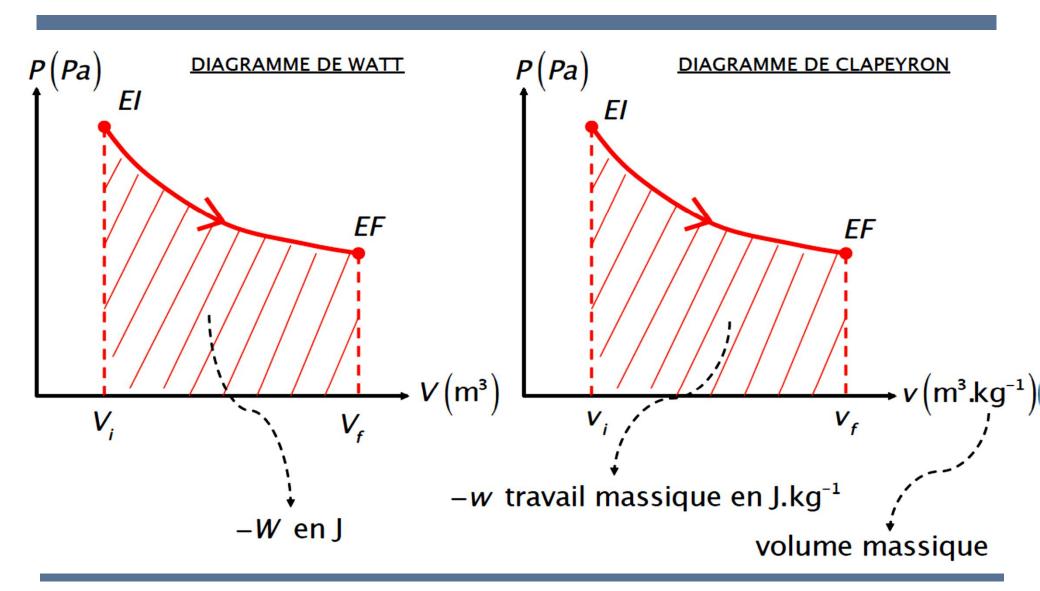
Pour calculer W, il faut connaître la fonction $P_{ext} = f(V)$, c'est-à-dire le chemin suivi au cours de la transformation.

Cas des transformations quasi-statiques (1)

- Une transformation est quasi-statique si tout état intermédiaire du système est infiniment proche d'un équilibre thermodynamique. Dans ce cas, au cours de la transformation, la pression P du fluide est parfaitement définie et $P_{ext} = P$.
- Les grandeurs d'état du système (P, V, T...) ne sont parfaitement définies que lorsque le système est à l'équilibre et non au cours de la transformation.
- ☐ Il s'agit de transformations hypothétiques que l'on ne peut atteindre que à la limite.

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P \, dV \text{ si la transformation est } \mathbf{quasi-statique}$$

Cas des transformations quasi-statiques (2)



Cas des transformations quasi-statiques (3)

En coordonnées de Clapeyron, l'état initial EI et l'état final EF peuvent être représentés par deux points de coordonnées respectives (P_i, V_i) et (P_f, V_f)

$$\int\limits_{V_i}$$
 $PdV=mesure~de~l'aire~de~la~partie~hachurée$

✓ Si $V_i > V_f$: l'évolution est une compression |W>0|



✓ Si $V_i < V_f$: l'évolution est une détente $\boxed{W < 0}$



Conclusion: Le travail reçu par un système dépend de la nature de son évolution autrement dit du chemin suivi.

Calcul du W pour une évolution cyclique (1)

L'état final d'une suite de transformation peut se retrouver identique à l'état initial : le système décrit alors un cycle.

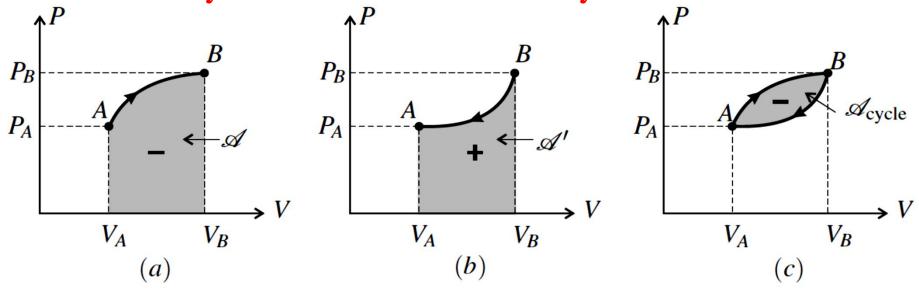


Figure 22.8 – Travail des forces de pression reçu par un système au cours d'un cycle.

Pour l'ensemble du cycle:
$$W_{cycle} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A}$$

En comparant les aires :
$$|W_{A \to B}| > |W_{B \to A}|$$

Calcul du W pour une évolution cyclique (2)

Algébriquement: $W_{A \rightarrow B} < 0$ et $W_{B \rightarrow A} > 0$

Pour l'ensemble du cycle : $W_{cycle} < 0$

- \checkmark W < 0 lorsque le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre dans le diagramme de Clapeyron. Dans ce cas le système fournit du travail. Un tel cycle est appelé cycle moteur.
- \checkmark W > 0 lorsque le cycle est décrit dans le sens trigonométrique dans le diagramme de Clapeyron. Dans ce cas le système reçoit du travail. Un tel cycle est appelé cycle récepteur.

$$|W_{cycle}| = A_{cycle}$$

Quelques W pour des transformations classiques (1)

- Il faut connaitre $P_{ext} = f(V)$ ou P = f(V) dans le cas des transformations quasi-statiques.
- \square Transformation isochore : V = cte

$$W = 0$$

 \square Transformation monobare: $P_{ext} = cte$

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = -P_{ext} \left(V_f - V_i \right)$$

Quelques W pour des transformations classiques (2)

\Box Transformation isobare : P = cte

Cette transformation est forcement quasi-statique pour que la pression du gaz puisse être définie au cours de la transformation.

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P dV = -P(V_f - V_i)$$
 Une transformation isobare est au monobare. La réciproque n'est pas vraie.

Une transformation isobare est aussi

☐ Transformation isotherme et quasi-statique d'un gaz

parfait: T = cte

$$PV = nRT \Longrightarrow P = \frac{nRT}{V} \Longrightarrow \delta W = -nRT \frac{dV}{V} \Longrightarrow W = -nRT \int_{V_i}^{T} \frac{dV}{V}$$

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nRT \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

Quelques W pour des transformations classiques (3)

☐ Transformation polytropique et quasi-statique d'un gaz parfait : $PV^k = cte$

La pression P au cours de la transformation vérifie donc :

$$PV^k = P_i V_i^k = P_f V_f^k \Longrightarrow P = P_i \left(\frac{V_i}{V}\right)^k$$

Le travail reçu par le système s'écrit ainsi :
$$W = -\int_{i}^{f} P_i \left(\frac{V_i}{V}\right)^k dV = -P_i V_i^k \int_{V_i}^{f} \frac{dV}{V^k} = -P_i V_i^k \frac{V_f^{1-k} - V_i^{1-k}}{1-k}$$

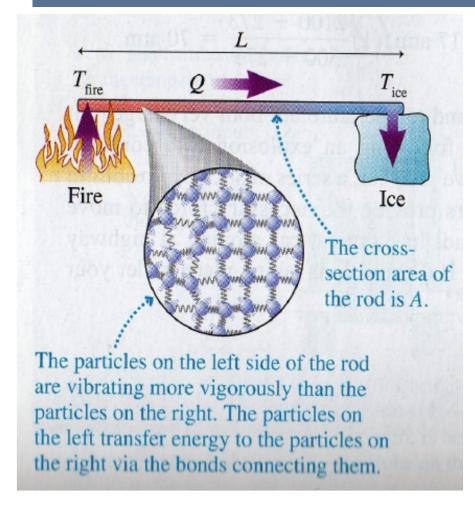
$$\Rightarrow \boxed{W = \frac{1}{k-1} (P_f V_f - P_i V_i) = \frac{nR}{k-1} (T_f - T_i)}$$

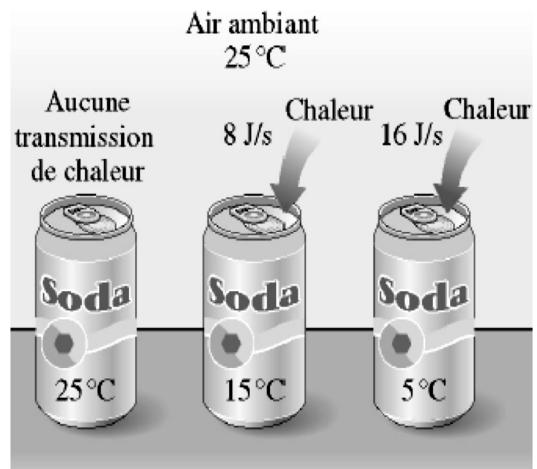
Transfert thermique

Définition (1)

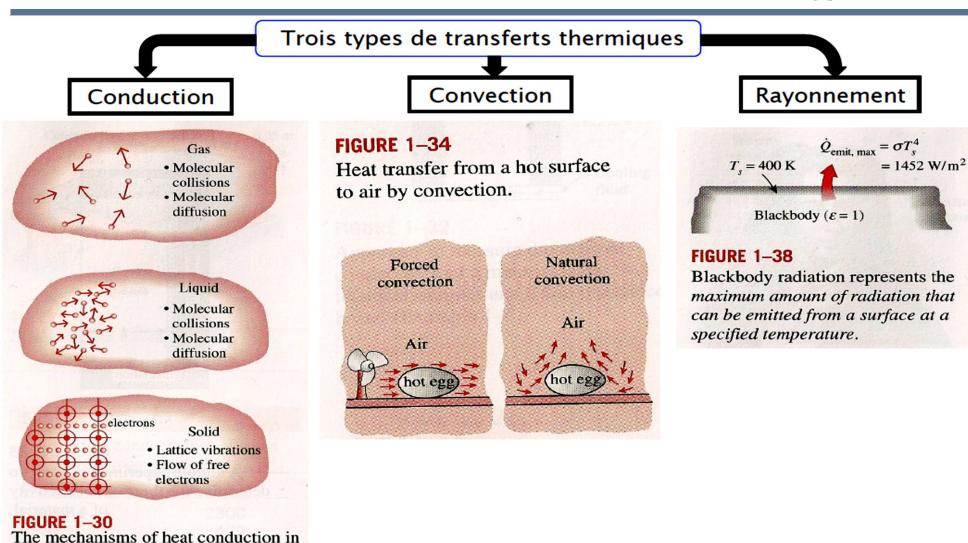
- La chaleur ou transfert thermique est un transfert d'énergie entre le système et son environnement résultant de leur différence de température.
- ☐ Contrairement au travail (interaction mécanique), la chaleur ne nécessite pas de mouvement macroscopique du système.
- Le transfert d'énergie résulte des collisions entre les molécules rapides de l'objet chaud (qui perdent de l'énergie) et les molécules lentes de l'objet froid (qui gagnent de l'énergie).
- \square Le transfert thermique noté Q est homogène à une énergie et son unité est le Joule.

Définition (2)



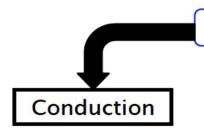


Modes de Transfert thermique (1)



different phases of a substance.

Modes de Transfert thermique (2)



Trois types de transferts thermiques

Convection

La conduction est un transfert d'énergie des particules les plus énergétiques d'un milieu vers les particules adjacentes les moins énergétiques à la suite des interactions entres particules. Dans les gaz et les liquides la conduction est due aux collisions et à la diffusion molécules pendant leur mouvement aléatoire. Dans les solides, elle est due d'une part aux vibrations des molécules du réseau cristallin et d'autre part au transport d'énergie par les électrons libres (dans les métaux).

La convection est un transfert d'énergie entre la surface d'un solide et le liquide ou gaz adjacent en mouvement et il implique à la fois la conduction et le mouvement du fluide. Plus le mouvement du fluide est rapide et plus la convection est importante. En l'absence de d'ensemble mouvement ordonné du fluide, seul la conduction intervient

Le rayonnement est une forme d'énergie émise par la matière sous forme d'ondes électromagnétiques photons) à la suite changement de la configuration dans la structure électronique des atomes et des molécules. A différence de la conduction et convection, ce transfert ne nécessite pas la présence d'un milieu de propagation, il peut se propager sans perte dans le vide à la vitesse de la lumière (énergie solaire !).

Rayonnement

Transformation adiabatique: Q = 0 (1)

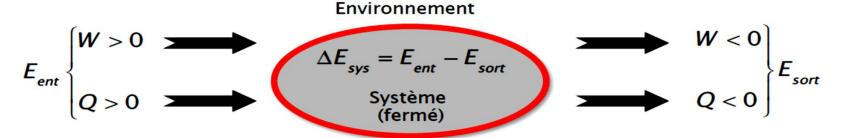
Une transformation est adiabatique si le système n'échange pas d'énergie thermique avec le milieu extérieur (la compression adiabatique d'un gaz l'échauffe, la détente adiabatique le refroidit). Une transformation adiabatique doit être suffisamment rapide pour n'autoriser aucun échange thermique (une isolation thermique parfaite est impossible) et une transformation rapide est généralement considérée adiabatique.

Il ne faut pas confondre adiabatique et isotherme! Lors d'une transformation adiabatique, la température du système varie toujours et lors d'une transformation isotherme, il y a toujours échange de chaleur

Transformation adiabatique: Q = 0 (2)

Ainsi par exemple, si les parois d'un système thermodynamique sont imperméables à tout transfert thermique, la transformation est adiabatique. On parle alors de système calorifugé. Dans le cas contraire si les parois du système sont parfaitement perméables au transfert thermique, on parle de parois diathermes ou diathermanes.

Travail vs chaleur



	W = TRAVAIL	Q = CHALEUR (ou transfert thermique)
Interaction	Mécanique	Thermique
Origine	Force	Différence de température
Processus	Compression et traction d'origine macroscopique	Collision à l'échelle moléculaire
Valeur positive	W > 0 quand un gaz est comprimé. Le système reçoit de l'énergie	Q > 0 quand l'environnement est à une température supérieure au système. Le système reçoit de l'énergie.
Valeur négative	W<0 quand un gaz est en expansion. Le système cède de l'énergie.	Q<0 quand l'environnement est à une température inférieure au système. Le système cède de l'énergie.
Equilibre	Le système est à l'équilibre mécanique quand aucune force et aucun couple n'agissent sur lui.	Le système est à l'équilibre thermique quand il est à la même température que son environnement.

Notion de thermostat

Un thermostat noté Ω , (ou source de chaleur) est un système fermé de volume constant capable d'échanger de l'énergie thermique en gardant une température constante notée T_{Ω} . Le milieu extérieur d'un système est souvent assimilé à un thermostat ou un ensemble de thermostats.

- La température du thermostat est uniforme et stationnaire en tout point de l'espace et à chaque instant
- L'atmosphère est un excellent thermostat car malgré les activités humaines, la température de l'atmosphère n'a augmenté de 1,1°C en un siècle

Le chaud et le froid (1)

- Le chaud Pour nous, « chaud » n'est pas une propriété des corps : plutôt que « cet objet est chaud » nous dirons qu'il est à haute température. Plutôt que « cet objet s'échauffe/se refroidit » nous dirons que sa température augmente ou diminue.
- Dans le langage courant, les expressions comme « il fait chaud » ou « les grandes chaleurs » font également allusion à la température.
- Chauffer Pour nous, « chauffer » c'est fournir de la chaleur. On peut « chauffer » un corps pendant que sa température chute. On peut également faire augmenter la température d'un corps sans lui apporter de chaleur

Le chaud et le froid (2)

- Le froid Pour nous, la sensation de « froid » dénote une faible température. Nous ne considérerons pas « le froid » comme étant quelque chose que l'on peut fabriquer ni mesurer. Nous dirons plutôt que nous prélevons de la chaleur d'un corps (par exemple, un réfrigérateur prend de la chaleur à un aliment tiède).
- Le feu Le feu est le nom donné au dégagement de lumière (rayonnement électromagnétique) par un gaz à haute température. En thermodynamique, le « feu » n'a aucune propriété particulière. Il s'agit pour nous de la même chaleur qu'elle soit dégagée par combustion de bois, de kérosène, par frottement dans un frein, ou par une réaction nucléaire. Seule compte au final la température à laquelle elle est transmise!