

Énergie échangée par un système au cours d'une transformation

22

La thermodynamique des systèmes à l'équilibre s'intéresse à des transformations d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre à un autre. Dans ce chapitre on va définir différents types de transformations. On va ensuite s'intéresser aux deux types d'échanges d'énergie que le système peut avoir avec l'extérieur au cours d'une transformation : le travail et le transfert thermique.

1 Transformation thermodynamique

1.1 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**.

Pour provoquer la transformation d'un système Σ il faut imposer à Σ une modification d'une de ses variables d'état ou bien changer les conditions extérieures. On met ainsi le système hors d'équilibre et il évolue vers un nouvel état d'équilibre.

On connaît toujours l'état d'équilibre initial. Comment détermine-t-on l'état d'équilibre final ?

On obtient des renseignements sur les variables d'état finales en appliquant :

- la condition d'équilibre mécanique,
- la condition d'équilibre thermique (sauf si la transformation est trop rapide pour qu'il s'établisse, voir paragraphe 3),

- la condition d'équilibre de diffusion dans le cas d'un système diphasé,
- les équations d'état des différentes phases existant dans le système.

Ces différents renseignements ne sont pas toujours suffisants. Il faut parfois utiliser d'autres informations concernant la transformation. Celle-ci peut avoir différentes propriétés que l'on va définir maintenant.

1.2 Différents types de transformations

a) Transformation isochore

Une transformation est **isochore** quand le volume du système est 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 connaît *a priori* le volume dans l'état final.

Exemple

Soit un échantillon de gaz dans l'état initial (T_i, P_i, V_i) enfermé dans un récipient indéformable. On peut le faire passer dans un état final $(T_f, P_f, V_f = V_i)$ de manière isochore en le plaçant dans un milieu extérieur à la température T_0 . La transformation est terminée quand l'équilibre thermique entre le gaz et l'extérieur est établi donc quand : $T_f = T_0$.

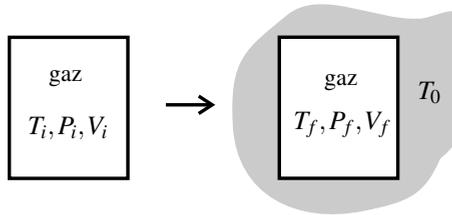


Figure 22.1 – Exemple de transformations isochore d'un échantillon de gaz. Le récipient indéformable impose un volume constant au gaz.

Si le gaz est parfait, on peut calculer la pression de l'état final P_f par la loi des gaz parfaits : $\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} = nR$, en notant n la quantité de gaz, d'où : $P_f = P_i \frac{T_f}{T_i} = P_i \frac{T_0}{T_i}$.

b) 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 : $P_i = P = P_f$.

En pratique une transformation isobare est une transformation assez lente, dans laquelle on impose de l'extérieur sa pression au système.

Exemple

Soit un échantillon de gaz dans l'état initial (T_i, P_i, V_i) enfermé dans un récipient fermé par un piston sur lequel une force constante \vec{F} s'exerce. On peut le faire passer dans un état final $(T_f, P_f = P_i, V_f)$ de manière isobare en le plaçant dans un milieu extérieur à la température T_0 . La transformation est terminée quand l'équilibre thermique entre le gaz et l'extérieur est établi donc quand : $T_f = T_0$.

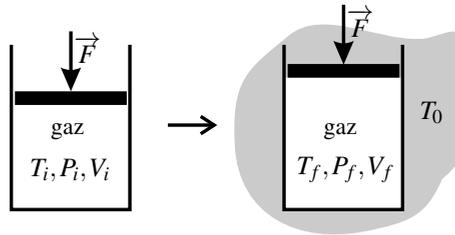


Figure 22.2 – Exemple de transformations isobare d'un échantillon de gaz.

L'équilibre mécanique du piston de surface S impose au gaz une pression constante, $P_i = P = P_f = \frac{F}{S}$. Dans le cas représenté $T_f = T_0 > T_i$ donc $V_f > V_i$.

Si le gaz est parfait, on peut calculer le volume de l'état final V_f par l'équation d'état des gaz parfaits : $\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} = nR$, en notant n la quantité de gaz, d'où : $V_f = V_i \frac{T_f}{T_i} = V_i \frac{T_0}{T_i}$.

c) 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.

Exemple

La transformation représentée sur la figure 22.2 est monobare avec : $P_{\text{ext}} = \frac{F}{S}$.

Toute transformation d'un système en contact direct (ou bien par une paroi mobile) avec l'atmosphère, dont la pression P_{atm} est constante, subit une transformations monobare.

d) 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 au cours de la transformation, on a : $T_i = T = T_f$.

Ces conditions sont très contraignantes et difficilement réalisables en pratique. La transformation isotherme est une transformation théorique idéale. On reviendra sur ce point dans le paragraphe 3.

e) 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 (voir paragraphe 3) a une température T_0 constante :

$$T_{\text{ext}} = T_0.$$

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

Exemple

Les transformations représentées sur les figures 22.1 et 22.2 sont monothermes. Au cours de ces transformations, la température du système n'est pas définie dans les états intermédiaires qui ne sont pas des états d'équilibre. Elle est définie seulement dans l'état initial et dans l'état final.

1.3 Influence du choix du système

Pour interpréter une expérience on a parfois le choix entre plusieurs systèmes possibles. Suivant le système choisi, la transformation n'a pas les mêmes propriétés.

Pour illustrer ceci on considère l'expérience représentée sur la figure 22.3 : une enceinte indéformable est séparée en deux compartiments par une cloison étanche et mobile. Dans l'état initial les deux compartiments contiennent des échantillons de gaz : les variables d'état initiales du gaz contenu dans le compartiment 1 sont (T_i, P_i, V_i, n) , pour le gaz contenu dans le compartiment 2 elles valent $(T_i, 2P_i, V_i, 2n)$ et une cale bloque la cloison mobile. On enlève la cale et on place l'enceinte dans un environnement à température T_0 . Quelles sont les variables d'état des gaz dans l'état d'équilibre final ?

Dans l'état final on doit avoir :

- équilibre thermique avec l'extérieur, donc les températures dans les deux compartiments sont : $T_{f1} = T_{f2} = T_0$,
- équilibre mécanique de la cloison mobile, donc des pressions égales dans les deux compartiments : $P_{f1} = P_{f2}$.

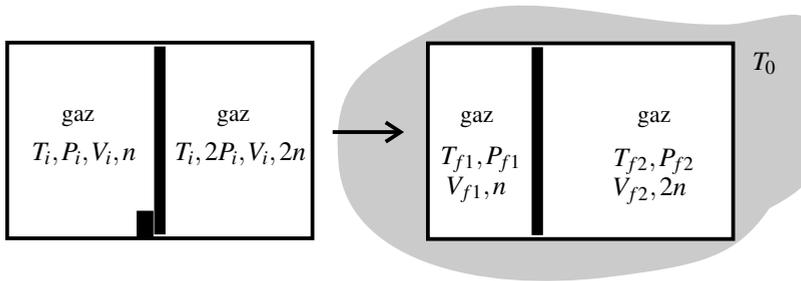


Figure 22.3 – Transformation d'un système composé.

Par ailleurs, le volume total de l'enceinte étant invariable, $V_{f1} + V_{f2} = 2V_i$.

Enfin l'équation d'état des gaz parfaits donne : $P_{f1}V_{f1} = nRT_{f1}$ et $P_{f2}V_{f2} = 2nRT_{f2}$. Étant donné que $T_{f1} = T_{f2}$ et $P_{f1} = P_{f2}$, ceci entraîne que : $V_{f2} = 2V_{f1}$.

On en déduit $V_{f1} = \frac{2}{3}V_i$ et $V_{f2} = \frac{4}{3}V_i$. Puis : $P_{f1} = P_{f2} = \frac{3}{2} \frac{nRT_0}{V_i}$.

Pour qualifier la transformation il faut préciser quel est le système considéré : soit le gaz contenu dans le compartiment 1 (système Σ_1), soit le gaz contenu dans le compartiment 2 (système Σ_2), soit tout ce qui se trouve à l'intérieur de l'enceinte (système Σ).

La transformation du système Σ est isochore et monotherme. Mais la transformation du système Σ_1 (ou Σ_2) n'a aucune propriété remarquable. Elle n'est pas monotherme car Σ_1 et Σ_2 peuvent *a priori* avoir un échange thermique à travers la paroi mobile qui les sépare (et ils n'ont pas des températures constantes). Toutefois, si cette paroi est suffisamment épaisse pour qu'on puisse négliger cet échange thermique (voir le paragraphe 3), les transformations de Σ_1 et Σ_2 sont monothermes.

2 Travail des forces de pression

Au cours d'une transformation, un système échange généralement de l'énergie avec l'extérieur. D'une manière générale :

Les échanges d'énergie d'un système sont toujours exprimés en valeur algébrique : ils sont positifs lorsque le système choisi reçoit de l'énergie et négatifs lorsqu'il en cède.

Dans ce paragraphe on s'intéresse à l'énergie reçue par un système grâce aux forces de pression. Cette énergie n'est autre que le **travail** (voir la partie *Mécanique*) de ces forces .

2.1 Expression générale du travail de la pression extérieure

a) Travail élémentaire des forces de pression dans le déplacement d'un piston

On considère dans ce paragraphe un fluide contenu dans un cylindre indéformable fermé par un piston mobile (voir figure 22.4). On prend pour système Σ l'ensemble { fluide + piston }.

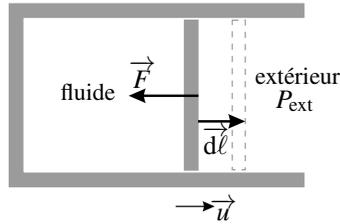


Figure 22.4 – Calcul du travail de la force de pression \vec{F} s'exerçant sur le piston.

La pression P_{ext} régnant à l'extérieur du système applique au piston une force

$$\vec{F} = -P_{\text{ext}}S\vec{u},$$

où S est la surface du piston et \vec{u} un vecteur unitaire perpendiculaire à la surface du piston dirigé de l'intérieur du système vers l'extérieur (voir figure 22.4). Pour un déplacement élémentaire du piston $d\vec{\ell} = d\ell\vec{u}$, le travail élémentaire de cette force s'écrit :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell} = (d\ell\vec{u}) \cdot (-P_{\text{ext}}S\vec{u}) = -P_{\text{ext}}Sd\ell.$$

Or $Sd\ell$ est le volume balayé par le piston dans son déplacement, et aussi la variation algébrique dV du volume V du système Σ (on se convainc facilement en observant la figure que $dV > 0$ pour $d\ell > 0$ et inversement). Ainsi :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV. \quad (22.1)$$



Il est très important de bien respecter la notation. Le travail élémentaire se note δW avec un δ et non un d parce que *ce n'est pas la variation d'une fonction de l'état du système*. Pour la même raison le travail total sur une transformation se note W « sans rien » et surtout pas avec un Δ , la notation ΔX étant réservée à la variation d'une grandeur X fonction de l'état du système ($\Delta X = X_f - X_i$). On reviendra sur ce point au chapitre 23, page 804.

Remarque

Quel est le travail reçu par le système Σ' contenant uniquement le fluide ?

On ne peut répondre à cette question que dans le cas où le piston est « sans masse ». En effet, un système sans masse transmet les actions mécaniques. Ainsi, s'il est sans masse, le piston exerce sur le fluide une force égale à la force \vec{F} qu'il subit de la part du milieu extérieur et le fluide reçoit donc de sa part exactement le travail δW donné par (22.1).

De plus, si le piston est sans masse, sa capacité thermique à volume constant est nulle (puisque $C_{V,\text{piston}} = m_{\text{piston}}c_{V,\text{piston}}$). Il « ne compte pas », ce qui fait que les systèmes Σ et Σ' sont équivalents.

Dans la pratique on se placera, sauf précision contraire, dans cette hypothèse et on considérera que le travail δW est reçu aussi bien par Σ' que par Σ .

b) Généralisation du résultat précédent

On considère de manière plus générale un système Σ soumis à une pression extérieure P_{ext} **uniforme** (c'est-à-dire identique en tous les points de la surface du système).

On suppose que la frontière du système se déforme de manière infinitésimale, passant de \mathcal{S} à \mathcal{S}' : tout point M de \mathcal{S} se déplace en un point M' de \mathcal{S}' et on note $\vec{d\ell} = \overrightarrow{MM'}$ le petit déplacement de ce point (voir figure 22.5). On note \vec{dS} le vecteur surface élémentaire de \mathcal{S} en M , vecteur dirigé vers l'extérieur du système.

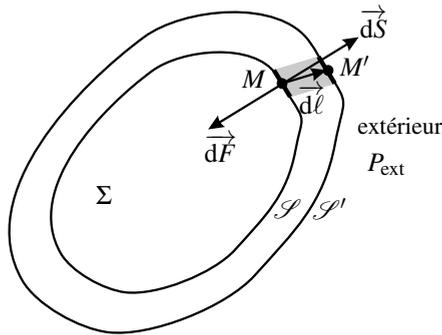


Figure 22.5 – Calcul du travail de la force de pression, dans le cas général. Le volume en gris est égal à $\vec{d\ell} \cdot \vec{dS}$.

La force exercée par l'extérieur sur l'élément de surface dS est $\vec{dF} = -P_{\text{ext}}\vec{dS}$ et son travail élémentaire dans ce déplacement est :

$$\delta^2 W = \vec{dF} \cdot \vec{d\ell} = -P_{\text{ext}}\vec{dS} \cdot \vec{d\ell}.$$



Le 2 en exposant dans la notation $\delta^2 W$ est là pour rappeler que ce travail est doublement élémentaire : parce que le vecteur surface \vec{dS} est élémentaire et parce que le déplacement $\vec{d\ell}$ est élémentaire.

Ainsi le travail des forces de pression s'exerçant sur toute la surface du système est :

$$\delta W = \int_{M \in \mathcal{S}} \delta^2 W = -P_{\text{ext}} \int_{M \in \mathcal{S}} \vec{dS} \cdot \vec{d\ell} = -P_{\text{ext}} dV,$$

où dV est le volume compris entre \mathcal{S} et \mathcal{S}' soit la variation élémentaire de volume du système. On retrouve l'expression (22.1) qui est donc valable dans un cas plus général.

Dans ce calcul, pour sortir P_{ext} de l'intégrale, on a utilisé l'hypothèse selon laquelle cette pression est uniforme, donc identique en tous les points de la surface du système. Cette hypothèse sera supposée vérifiée dans toute la suite du chapitre sauf dans le paragraphe 2.2 ci-dessous.

c) Travail des forces de pression reçu par un système dans une transformation

Lors d'une transformation d'un système entre un état initial i et un état final f , le travail des forces de la pression extérieure sur le système est :

$$W = \int_i^f \delta W \quad \text{soit, d'après (22.1) :} \quad W = - \int_i^f P_{\text{ext}} dV. \quad (22.2)$$

Il faut bien comprendre la signification physique du signe « - » dans cette formule. Il s'agit du travail *reçu* par le système constitué par le gaz. Il est positif lorsque le volume du gaz diminue ($dV < 0$) : il faut fournir un travail pour comprimer un gaz dans un volume plus petit (on expérimente très clairement ce résultat lorsqu'on gonfle un pneu de vélo). Inversement, un gaz qui se détend en augmentant de volume ($dV > 0$) reçoit un travail négatif de l'extérieur, donc en fait fournit du travail.

2.2 Cas particulier d'un fluide en écoulement

Lorsque la condition d'application de la formule (22.1) n'est pas vérifiée il faut revenir à la définition du travail d'une force vue en mécanique. Dans ce paragraphe on étudie le cas important où le système est un volume de fluide en écoulement dans une conduite.

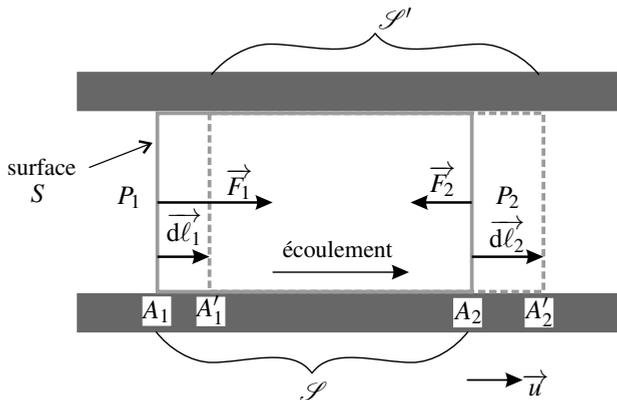


Figure 22.6 – Calcul du travail des forces de pression, dans le cas d'un écoulement dans un conduite.

Soit un fluide s'écoulant dans une conduite dont la section a une surface S . Dans ce fluide, on isole par l'esprit un système fermé Σ constitué par le fluide contenu dans la surface \mathcal{S} comprise entre les sections A_1 et A_2 de la conduite à l'instant t (voir figure 22.6). A l'instant $t' = t + dt$ le système Σ (donc le même fluide) est contenu dans la surface \mathcal{S}' comprise entre les sections A_1' et A_2' .

On appelle $d\vec{\ell}_1 = \overrightarrow{A_1 A_1'}$ et $d\vec{\ell}_2 = \overrightarrow{A_2 A_2'}$ les déplacements élémentaires entre t et $t + dt$ des deux sections délimitant le système (voir figure 22.6).

La pression en A_1 est égale à P_1 et elle est égale à P_2 en A_2 .

On note S la surface de la section de la conduite. La force de pression appliquée à Σ sur la section A_1 s'écrit : $\vec{F}_1 = P_1 S \vec{u}$, où \vec{u} est le vecteur unitaire dans le sens de l'écoulement. Elle fournit dans le déplacement considéré le travail :

$$\delta W_1 = \vec{F}_1 \cdot d\vec{\ell}_1 = (P_1 S \vec{u}) \cdot (d\ell_1 \vec{u}) = P_1 S d\ell_1 = P_1 dV_1,$$

où dV_1 est le volume compris entre les section A_1 et A'_1 , volume balayé par la surface limitant le système. Ce travail est positif : le fluide en amont pousse le fluide de Σ .

La force de pression appliquée à Σ sur la section A_2 s'écrit : $\vec{F}_2 = -P_2 S \vec{u}$. Elle fournit dans le déplacement considéré le travail :

$$\delta W_2 = \vec{F}_2 \cdot d\vec{\ell}_2 = (-P_2 S \vec{u}) \cdot (d\ell_2 \vec{u}) = -P_2 S d\ell_2 = -P_2 dV_2,$$

où dV_2 est le volume compris entre les section A_2 et A'_2 , volume balayé par la surface limitant le système. Ce travail est négatif : le fluide en aval repousse le fluide de Σ .

Au total, le travail des forces de pressions est dans ce cas :

$$\delta W = P_1 dV_1 - P_2 dV_2. \quad (22.3)$$

On ne peut pas appliquer la formule (22.1) parce que la pression extérieure a ici deux valeurs différentes sur la surface du système.

Remarque

La variation de volume du système est $dV = dV_2 - dV_1$. Ainsi, si on avait $P_1 = P_2 = P_{\text{ext}}$, on aurait $\delta W = P_{\text{ext}}(dV_1 - dV_2) = -P_{\text{ext}}dV$ et on retrouverait bien la formule (22.1).

2.3 Travail des forces de pression dans deux cas particuliers

Dans toute la suite on suppose que la pression P_{ext} appliquée par l'extérieur sur le système est uniforme (identique sur toute la surface du système), ce qui permet d'appliquer la formule (22.1).

a) Cas d'une transformation isochore

Pour une transformation isochore, le volume ne variant pas $dV = 0$, donc le travail élémentaire est nul : $\delta W = -P_{\text{ext}}dV = 0$.

Au cours d'une transformation isochore le travail des forces de pression est nul.

b) Cas d'une transformation monobare

Dans le cas d'une transformation monobare, $P_{\text{ext}} = P_0$ où P_0 est une constante.

Le travail élémentaire des forces de pression s'écrit alors : $\delta W = -P_{\text{ext}}dV = -P_0dV$.

Sur la transformation complète entre l'état initial i et l'état final f , le volume varie entre le volume initial V_i et le volume final V_f , et le travail des forces de pression est :

$$W = \int_i^f \delta W = \int_i^f -P_0 dV = -P_0 \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_0(V_f - V_i).$$

Le travail des forces de pression au cours d'une transformation monobare telle que $P_{\text{ext}} = P_0$ est :

$$W = -P_0\Delta V, \quad (22.4)$$

où $\Delta V = V_f - V_i$ est la variation de volume du système.

c) Cas d'une transformation isobare

Si la transformation est isobare et que le volume varie, elle est obligatoirement monobare et $P = P_{\text{ext}} = P_0$. Le résultat précédent s'applique donc :

Le travail des forces de pression au cours d'une transformation isobare est :

$$W = -P(V_f - V_i) = -P\Delta V. \quad (22.5)$$

2.4 Travail des forces de pression dans le cas d'une transformation mécaniquement réversible

a) Expression du travail

Une transformation **mécaniquement réversible** est une transformation au cours de laquelle la pression P du système est définie à chaque instant et toujours égale à la pression extérieure, soit :

$$P = P_{\text{ext}}.$$

Dans le cas d'une transformation mécaniquement réversible le travail des forces de pression s'exerçant sur le système s'écrit :

$$W = - \int_i^f P dV. \quad (22.6)$$

où P est la pression dans le système.

b) Interprétation géométrique

Le travail des forces de pression s'interprète géométriquement dans le diagramme de Clapeyron, diagramme (P, V) avec la pression du système P en ordonnée et son volume V en abscisse.

On représente la courbe suivie par le système dans sa transformation entre le point (P_i, V_i) représentant l'état initial et le point (P_f, V_f) représentant l'état final (voir figure 22.7). Sauf exception, cette courbe ne passe pas deux fois par la même valeur de V et c'est donc la représentation d'une fonction $P(V)$. Le travail $W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$ est au signe près, d'après une propriété classique de l'intégrale, l'aire \mathcal{A} comprise entre la courbe de la fonction $P(V)$ et l'axe des abscisses, aire grisée sur la figure 22.7(a).

La valeur absolue du travail des forces de pression est égale à l'aire \mathcal{A} comprise entre la courbe représentant la transformation du système dans le diagramme de Clapeyron et l'axe des abscisses.

Le travail algébrique est :

- $W = +\mathcal{A}$ si $V_f < V_i$ (le gaz reçoit du travail si son volume diminue),
- $W = -\mathcal{A}$ si $V_f > V_i$ (le gaz cède du travail si son volume augmente).

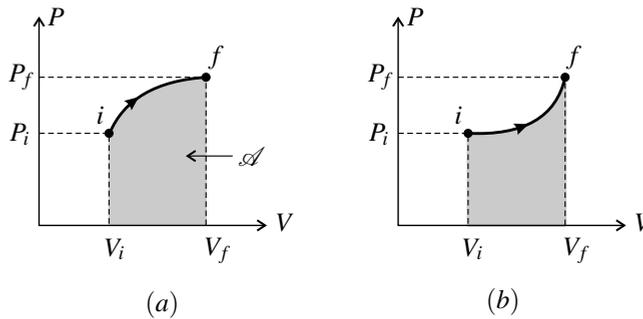


Figure 22.7 – Interprétation géométrique du travail des forces de pression.

D'autre part, les figures 22.7(a) et 22.7(b) montrent deux transformations différentes menant de l'état i à l'état f et représentées par deux courbes différentes. Les aires sous ces deux courbes sont différentes, donc le système ne reçoit pas le même travail dans les deux transformations qui vont pourtant du même état initial au même état final. On constate donc que :

Le travail de pression dépend de la transformation entre l'état initial et l'état final.

c) Travail reçu par le système au cours d'une évolution cyclique

On s'intéresse à une transformation cyclique du système au cours de laquelle il passe d'un état A à un état B , puis revient à l'état A par un autre chemin : $A \rightarrow B \rightarrow A$.

On suppose pour fixer les idées que $V_B > V_A$. Le travail reçu par le système est négatif lors de la transformation $A \rightarrow B$ soit $W_{A \rightarrow B} = -\mathcal{A}$ où \mathcal{A} est l'aire sous la courbe suivie par le point représentatif du système dans le diagramme de Clapeyron (voir figure 22.8(a)). Le travail est positif lors de la transformation $B \rightarrow A$ soit $W_{B \rightarrow A} = +\mathcal{A}'$ en notant \mathcal{A}' l'aire sous la courbe suivie (voir figure 22.8(b)). Le travail algébrique reçu par le système sur le cycle,

$$W_{\text{cycle}} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A} = \mathcal{A}' - \mathcal{A},$$

n'est pas nul. Il est égal en valeur absolue à l'aire $\mathcal{A}_{\text{cycle}}$ entourée par le chemin du cycle dans le diagramme de Clapeyron (voir figure 22.8(c)).

Sur la figure 22.8(c) le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre et $W < 0$. Il aurait été positif si le cycle avait été parcouru dans l'autre sens.

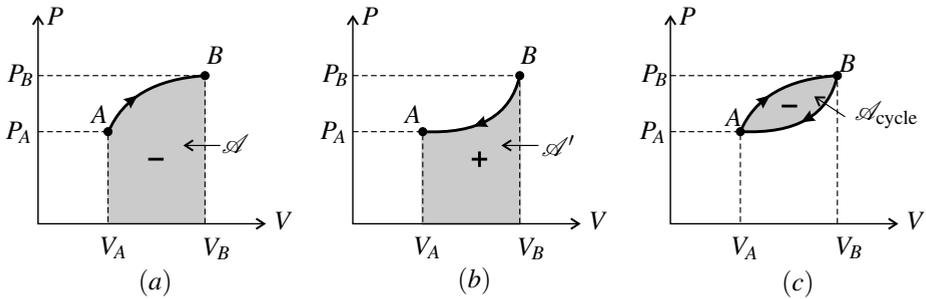


Figure 22.8 – Travail des forces de pression reçu par un système au cours d'un cycle.

Le travail W des forces de pression reçu par un système au cours d'un cycle est négatif lorsque le cycle est décrit dans le sens horaire dans le diagramme de Clapeyron. Dans ce cas le système fournit du travail. Un tel cycle est appelé **cycle moteur**.

Le travail W des forces de pression reçu par un système au cours d'un cycle est positif 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**.

Dans les deux cas, la valeur absolue du travail échangé par le système est égale à l'aire de la surface délimitée par le cycle : $|W| = \mathcal{A}_{\text{cycle}}$.

Remarque

Ces résultats montrent bien que le travail n'est pas la variation d'une fonction d'état X entre l'état initial et l'état final puisque :

- toute variation $\Delta X = X_f - X_i$ entre un état initial i et un état final f est indépendante du chemin suivi entre ces deux états, ce qui n'est pas le cas du travail ;
- lors d'un cycle, la variation de toute fonction d'état est nulle ($\Delta X = X_A - X_A = 0$), ce qui n'est pas le cas du travail.

d) Exemples de calculs pour un échantillon de gaz parfait

Dans ce paragraphe on calcule l'intégrale (22.6) pour un système constitué par une quantité de matière n de gaz parfait (plus éventuellement une paroi mobile). Les formules ne sont pas à retenir, mais il faut savoir refaire ces calculs.

Transformation isotherme mécaniquement réversible Dans le cas d'une transformation isotherme la température T du système reste constamment égale à $T_0 = T_i = T_f$. On peut donc écrire en appliquant l'équation d'état du gaz parfait :

$$PV = nRT = nRT_0 \quad \text{d'où} \quad P = \frac{nRT_0}{V}.$$

Le travail des forces de pression s'écrit alors :

$$W = - \int_i^f P \, dV = - \int_i^f \frac{nRT_0}{V} \, dV = -nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Par ailleurs, $P_i V_i = P_f V_f = nRT_0$ donc : $\frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f}$. Ainsi :

$$W = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i}. \quad (22.7)$$

Transformation polytropique mécaniquement réversible Une transformation polytropique est une transformation au cours de laquelle la pression (définie à chaque instant) et le volume vérifient une relation de la forme $PV^k = \text{constante}$, où k est un exposant dépendant de la transformation. Comme une augmentation de volume s'accompagne naturellement d'une diminution de pression, l'exposant k est positif.

La pression P au cours de la transformation vérifie donc : $PV^k = P_i V_i^k$ soit $P = P_i \left(\frac{V_i}{V}\right)^k$. Le travail reçu par le système s'écrit ainsi :

$$W = - \int_i^f P \, dV = - \int_i^f P_i \left(\frac{V_i}{V}\right)^k \, dV = -P_i V_i^k \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^k} = -P_i V_i^k \frac{V_f^{1-k} - V_i^{1-k}}{1-k}.$$

En utilisant $P_f V_f^k = P_i V_i^k$ et l'équation d'état du gaz parfait, on peut mettre ce résultat sous deux forme simples :

$$W = \frac{1}{k-1} (P_f V_f - P_i V_i) = \frac{nR}{k-1} (T_f - T_i). \quad (22.8)$$

3 Transfert thermique

3.1 Définition

Un système thermodynamique peut recevoir de l'énergie sans l'intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle macroscopique. Ce transfert d'énergie complémentaire du travail mécanique s'appelle **transfert thermique**.

La quantité d'énergie échangée entre un système Σ et l'extérieur par transfert thermique est notée Q . Elle est algébrique et, par convention, positive lorsque Σ reçoit de l'énergie. Le transfert thermique Q est parfois appelée **chaleur**. Il se mesure en joules.

3.2 Les trois modes de transfert thermique (PTSI)

Le transfert thermique s'opère entre deux systèmes en contact si leurs températures sont différentes. Le système dont la température est la plus élevée cède de l'énergie au système dont la température est la plus basse. Ce transfert d'énergie se passe à l'échelle microscopique

et il n'est perceptible à l'échelle macroscopique que par la transformation des systèmes qu'il provoque : variation de température, changement d'état...

Il existe trois **modes de transfert thermique**, schématisés sur la figure 22.9 :

1. La **conduction thermique** est le mode de transfert thermique entre deux systèmes séparés par un milieu matériel immobile, par exemple une paroi solide. Le transfert d'énergie résulte des collisions entre les particules microscopiques constituant les systèmes et la paroi. Ces particules sont animées d'un mouvement d'agitation thermique quelle que soit la nature (solide, liquide ou gaz) des systèmes. Les particules du système ayant la température la plus élevée (« système chaud ») ont une énergie cinétique d'agitation thermique supérieure à celle du système ayant une température plus basse (« système froid »). Lors des chocs, les premières cèdent de l'énergie aux particules de la paroi et les deuxièmes reçoivent de l'énergie de la paroi.
2. La **convection thermique** met en jeu un fluide en mouvement. Le fluide passe d'un système à l'autre, reçoit de l'énergie du système chaud et cède de l'énergie au système froid.
3. Le **rayonnement thermique** met en jeu les ondes électromagnétiques émises par les particules microscopiques des systèmes à cause de leur mouvement d'agitation thermique (quelle que soit la nature des systèmes). Les photons émis par chacun des systèmes sont reçus par l'autre qui en absorbe une partie. Il y a ainsi transfert d'énergie dans les deux sens, mais du fait que le système chaud émet plus d'énergie que le système froid, le transfert d'énergie global se fait du système chaud vers le système froid.

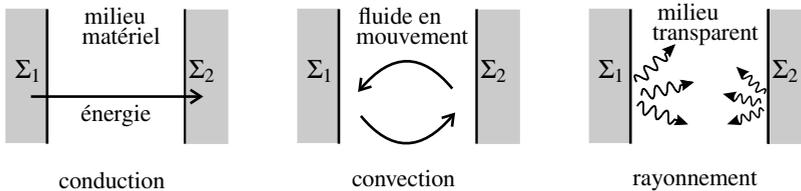


Figure 22.9 – Les trois modes de transfert thermique entre un système Σ_1 de température T_1 et un système Σ_2 de température $T_2 < T_1$.

Exemple

Le transfert thermique entre l'intérieur d'une habitation et l'extérieur est :

- conductif à travers un mur ou une fenêtre fermée ;
- convectif à travers une fenêtre ouverte,
- radiatif quand le rayonnement du soleil entre à travers une vitre.

La cuisson d'un plat dans un four électrique classique est due à un transfert thermique entre la résistance chauffante du four et le plat qui passe pour l'essentiel par le rayonnement et pour une petite part par la conduction thermique à travers l'air. Dans un four dit « à chaleur tournante » un ventilateur provoque un mouvement d'air à l'intérieur du four qui ajoute un transfert par convection très efficace.

3.3 Transformation adiabatique

a) Définition

Une transformation **adiabatique** est une transformation au cours de laquelle le système n'a aucun échange d'énergie par transfert thermique : $Q = 0$.

Dans le cas d'une transformation adiabatique, la température du système dans l'état final n'est pas déterminée par une condition d'équilibre thermique, puisque le système n'est en contact thermique avec aucun autre système.

b) Réalisation pratique

La définition théorique de la transformation adiabatique correspond à une idéalisation dont la réalité ne peut que s'approcher. Pour réaliser une transformation adiabatique, on entoure le système d'un matériau dit « isolant thermique », à travers lequel la conduction thermique est difficile.

Exemple

La vase de Dewar est un récipient à double paroi de verre entre lesquelles il y a de l'air sous très faible pression pour réduire fortement le transfert thermique conductif. De plus la paroi de verre est métallisée pour réduire le transfert thermique par rayonnement.

Les calorimètres utilisés en travaux pratiques (voir chapitre suivant), bien que de fabrication moins coûteuse, sont conçus sur le même principe.

L'efficacité d'un tel dispositif est limitée dans le temps et le système finit toujours par être en équilibre thermique avec l'extérieur. Le rôle de l'isolation thermique est d'augmenter fortement le temps caractéristique d'établissement de l'équilibre thermique. Celui-ci peut facilement devenir très long.

Exemple

Le temps caractéristique d'établissement du transfert thermique conductif à travers une paroi d'épaisseur e est $\tau = \frac{e^2}{a}$ où a est la diffusivité thermique du matériau constituant la paroi. La diffusivité thermique du liège est $a = 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, donc pour $e = 2,0 \text{ cm}$ on trouve $\tau = 1,3 \cdot 10^3 \text{ s} \simeq 22 \text{ min}$.

Dans ce cas, l'équilibre mécanique du système s'établit beaucoup plus rapidement que l'équilibre thermique et on peut dire que le système, au moment où il atteint l'équilibre mécanique, a subi une transformation adiabatique.

Une transformation rapide peut être considérée comme adiabatique.

Exemple

Le cylindre d'un moteur est en acier de diffusivité thermique $a = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et d'épaisseur $e \simeq 0,5 \text{ cm}$. Le temps caractéristique pour les échanges thermiques est $\tau = \frac{e^2}{a} \simeq 167 \text{ s}$. Pour un moteur ayant une vitesse de rotation de l'ordre de 1000 tours par minute, le cycle de transformation des gaz dure environ 0,06 s et les échanges thermiques n'ont pas le temps de se faire. On peut faire une modélisation adiabatique.

3.4 Notion de thermostat

a) Définition

Un **thermostat** est un système thermodynamique dont la température T_0 ne varie pas, même s'il échange de l'énergie (sous forme de transfert thermique ou de travail).

b) Intérêt pratique de la notion de thermostat

Soient deux systèmes monophasés Σ et Σ_0 échangeant de l'énergie par transfert thermique et de capacités thermiques à volume constant C_V et C_{V0} telles que $C_{V0} \gg C_V$. Lorsqu'un transfert thermique algébrique Q est fourni par Σ_0 et reçue par Σ , dans une transformation où les volumes des deux systèmes sont constants, cela induit des variations ΔT et ΔT_0 des températures respectives de Σ et Σ_0 telles que :

$$Q = \Delta U_\Sigma = C_V \Delta T \quad \text{et} \quad -Q = \Delta U_{\Sigma_0} = C_{V0} \Delta T_0,$$

d'après le premier principe, appliqué successivement aux deux systèmes. Il en résulte que :

$$|\Delta T_0| = \frac{C_V}{C_{V0}} |\Delta T| \ll |\Delta T|.$$

Ainsi le système Σ_0 peut être considéré comme un thermostat dans son interaction avec Σ .

Lorsque deux systèmes échangeant de l'énergie par transfert thermique ont des capacités thermiques d'ordres de grandeur très différents, on peut modéliser le système ayant la plus grande capacité thermique par un thermostat.

Exemple

Les centrales nucléaires sont construites à proximité d'un fleuve dont elles utilisent l'eau pour le refroidissement et qui peut être modélisé par un thermostat.

On peut aussi réaliser un thermostat de petite taille. Au laboratoire on utilise un mélange eau-glace. En effet un tel mélange est à température fixe, voisine de 273 K sous la pression atmosphérique. Quand ce système reçoit (resp. cède) un transfert thermique $Q > 0$, cela provoque la fusion d'une partie de la glace (resp. la solidification d'une partie de l'eau liquide) mais la température ne change pas. Bien sûr, il ne faut pas que la quantité d'énergie Q soit trop grande.

3.5 Retour sur les transformations monotherme et isotherme

On peut reformuler la définition de la transformation monotherme :

Une transformation est monotherme si le système échange de l'énergie par transfert thermique avec un et un seul thermostat.

Pour qu'une transformation soit **isotherme** il faut que la température du système ne varie pas. Or dans la plupart des cas (l'exception étant le mélange diphasé évoqué ci-dessus) tout apport d'énergie au système tend à faire varier sa température.

La réalisation d'une transformation isotherme nécessite donc un contrôle de la température que l'on obtient en mettant le système en contact avec un thermostat. Il faut que les échanges thermiques entre le système et le thermostat soient faciles. Ceux-ci doivent donc être séparés par une **paroi diathermane**, c'est-à-dire perméable à la chaleur. De plus l'évolution du système doit être suffisamment lente pour que les échanges thermiques aient le temps de s'établir et assurent le maintien de la température T du système à la même valeur que la température T_0 du thermostat. La plupart des transformations isothermes sont des transformations lentes, au cours desquelles le système est constamment en équilibre thermique avec un thermostat.

3.6 Choix d'un modèle : adiabatique ou isotherme ?

Les transformations isotherme et adiabatique sont deux transformations idéales aux caractères diamétralement opposés : la transformation adiabatique suppose des échanges thermiques nuls alors que la transformation isotherme n'est possible (dans la majeure partie des cas) que s'il y a des échanges thermiques avec un thermostat.

Une transformation réelle pourra se rapprocher de l'une ou l'autre des ces deux transformations limites et il importe de savoir choisir la bonne modélisation.

Si la transformation est très rapide ou si les parois délimitant le système sont très épaisses on pourra faire une modélisation adiabatique.

Si la transformation est lente et que le système est en contact avec un thermostat on pourra faire une modélisation isotherme.

Exemple

Un gaz est contenu dans un récipient fermé par un piston de surface S sur lequel on exerce une force \vec{F} . On impose ainsi, par la condition d'équilibre mécanique du piston, une pression $P = \frac{F}{S}$ au gaz. Dans l'état initial $\vec{F} = \vec{F}_i$ et dans l'état final $\vec{F} = \vec{F}_f$.

Dans une première expérience (figure 22.10) le récipient a des parois fines, diathermanes. On augmente lentement la force \vec{F} provoquant une descente progressive du piston et laissant le gaz s'équilibrer thermiquement à chaque instant avec le milieu extérieur, de température T_0 . On peut modéliser la compression par une *transformation isotherme*.

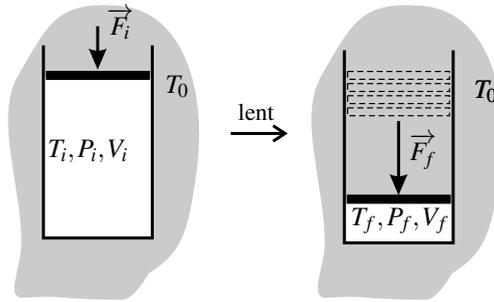


Figure 22.10 – Compression isotherme.

Dans ce cas, on peut trouver tous les paramètres d'état du gaz dans l'état final : $P_f = \frac{F_f}{S}$,

$T_f = T_0$ et d'après l'équation d'état du gaz parfait : $V_f = V_i \frac{P_i T_0}{P_f T_i} = V_i \frac{F_i T_0}{F_f T_i}$.

Dans une autre expérience (figure 22.11) les parois du récipient sont épaisses. On augmente la force \vec{F} trop rapidement pour que l'échange thermique entre le gaz et l'extérieur puisse se faire. On peut modéliser la compression comme une *transformation adiabatique*. Dans ce cas, l'équation d'état ne suffit pas pour trouver l'état final car on n'a pas de renseignement sur la température T_f .

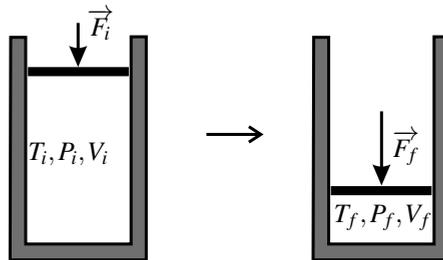


Figure 22.11 – Compression adiabatique.

Enfin, l'équilibre mécanique étant atteint beaucoup plus rapidement que l'équilibre thermique, on peut imaginer une transformation à la fois *adiabatique et mécaniquement réversible*, suffisamment rapide pour qu'il n'y ait pas de transfert thermique, mais suffisamment lente pour qu'il y ait équilibre mécanique à chaque instant. L'équation d'état ne suffit pas dans ce cas pour trouver l'état final.

SYNTHÈSE*SAVOIRS*

- conditions d'équilibre d'un système thermodynamique
- différents types de transformations
- interprétation géométrique du travail des forces de pression
- définition du transfert thermique
- les trois modes de transfert thermique

SAVOIR-FAIRE

- définir un système
- exploiter les conditions d'équilibre pour trouver l'état d'équilibre final
- calculer le travail des forces de pression
- distinguer les trois modes de transfert thermique
- identifier un thermostat
- choisir un modèle limite entre isotherme et adiabatique

MOTS-CLÉS

- | | | |
|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| • transformation thermodynamique | • isobare | • conduction thermique |
| • isochore | • monobare | • convection thermique |
| • isotherme | • adiabatique | • rayonnement thermique |
| • monotherme | • travail | |
| | • transfert thermique | |