

I] Transformations d'un système thermodynamique**1. Définition**

On appelle **transformation** d'un système thermodynamique son évolution vers un état d'équilibre sous l'effet d'une modification de son environnement.

2. Vocabulaire des transformations**a. Les transformations « iso »**

Une transformation est dite « **iso-quelque chose** » quand une grandeur d'état du système est constante tout au long de la transformation :

• $T = cte$: **isotherme**• $P = cte$: **isobare**• $V = cte$: **isochore****b. Les transformations « mono »**

Une transformation est dite « **mono-quelque chose** » quand un paramètre extérieur est constant tout au long de la transformation.

• $T_{ext} = cte$: **monotherme**• $P_{ext} = cte$: **monobare****c. Transformation quasi-statique**

Une transformation est dite **quasi-statique** lorsqu'elle est suffisamment lente pour que toutes les grandeurs d'état du système soient définies et uniformes à tout instant.

d. Transformation réversible

Une transformation **réversible** est une transformation quasi-statique invariante par renversement du temps.

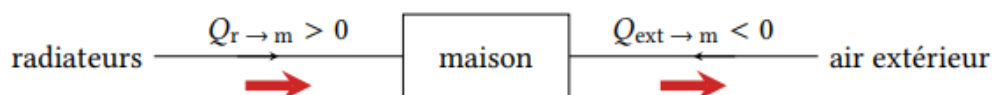
Une transformation **réversible** ne fait pas intervenir de phénomènes de frottements, elle est hypothétique mais sera très utile dans la suite (*voir chapitre suivant sur le deuxième principe*).

Remarque : Une transformation réversible est quasi-statique mais la réciproque n'est pas nécessairement vraie (exemple : un tube de dentifrice vidé très lentement peut être décrit par une transformation quasi-statique mais pas par une transformation réversible).

II] Energie échangée lors d'une transformation**1. Algébrisation des échanges d'énergies**

Une énergie échangée est algébrique, son signe dépend d'un sens conventionnel. L'usage en thermodynamique est de privilégier le sens dans lequel **l'énergie algébrique est reçue par le système**. (*On parle parfois de la convention du banquier*).

Exemple : Une maison en hiver (en métropole).



2. Travail des forces de pressiona. *Expression*

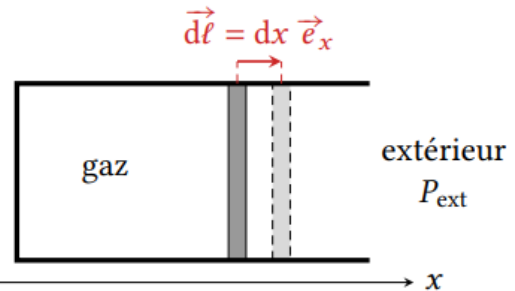
Considérons un gaz contenu dans un cylindre indéformable de section S fermé par un piston mobile sans frottement le long d'un axe (Ox) . Celui-ci se déplace \vec{dl} .

La force de pression extérieure s'exprime :

$$\vec{F}_{P_{ext}} = -P_{ext} S \vec{e}_x$$

Le travail élémentaire de cette force vaut alors :

$$\delta W(\vec{F}_{P_{ext}}) = \vec{F}_{P_{ext}} \cdot \vec{dl} = -P_{ext} S dx = -P_{ext} dV$$



Le travail le long d'un déplacement quelconque s'obtient en intégrant l'expression précédente entre deux états :

$$W_{AB}(\vec{F}_{P_{ext}}) = \int_{V_A}^{V_B} -P_{ext} dV$$

Lors d'une **compression**, le système reçoit du travail ($\delta W > 0$), lors d'une **détente**, le système cède du travail au milieu extérieur ($\delta W < 0$).

De plus, si la transformation est **réversible**, on a $P_{ext} = P$ d'où : $W_{AB}(\vec{F}_{P_{ext}}) = \int_{V_A}^{V_B} -P dV$

Application : Calcul du travail des forces de pression pour certaines transformations.

Pour chacune des transformations suivantes d'un gaz parfait, supposées réversible, calculer le travail des forces pressantes.

1 - Transformation isochore. 2 - Transformation monobare. 3 - Transformation isotherme.

Correction :

1] $V_I = V_F$ donc $W_{P_{ext}} = 0$

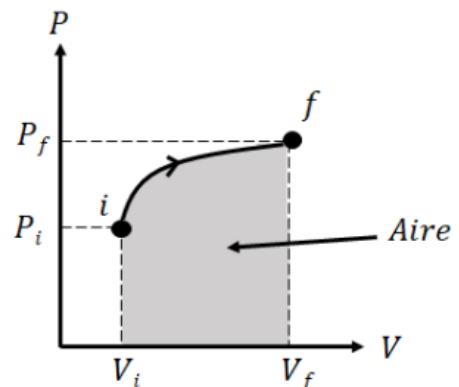
2] $W_{P_{ext}} = -P_{ext} \Delta V$

3] $P_{ext} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{méca.rév.}}}{=} P = \frac{nRT}{V}$ d'où $W_{P_{ext}} = -nRT \ln \frac{V_F}{V_I}$

b. *Interprétation géométrique*

Dans un diagramme de Clapeyron, le terme $\int_{V_A}^{V_B} -P dV$ représente graphiquement à un signe près l'aire contenue sous la courbe.

Le travail des forces de pression s'identifie donc à l'aire sous la courbe comptée positivement dans le sens d'une diminution de volume et négativement sinon.



3. Travail autre que les forces de pression

Travail mécanique : Travail des forces de frottement W_f ou travail échangé entre un fluide et les parties mobiles d'un compresseur ou d'une turbine (appelé travail indiqué W_i).

Travail électrique : Si le système est (ou contient) un dipôle électrique, il peut également recevoir du travail électrique. Si le dipôle est orienté en convention récepteur : $W_{elec} = \int_{t_A}^{t_B} -u(t)i(t)dt$.

4. Transfert thermique

a. Vocabulaire

On appelle **transfert thermique Q** (ou *échange de chaleur*) un échange d'énergie dû à une différence de température entre le système et son environnement. Le transfert thermique est homogène à une énergie $M \cdot L^2 \cdot T^{-2}$ exprimé en **Joule**.

On appelle **thermostat** est un système thermodynamique dont la température T_0 ne varie pas, même s'il échange de l'énergie.

Remarque :

En pratique un thermostat doit être de grande taille par rapport au système et/ou sa température doit être maintenue constante par un mécanisme physique adéquat (p.ex. écoulement d'eau).

Une transformation est qualifiée d'**adiabatique** si le système n'échange pas de transfert thermique avec le milieu extérieur ($Q = 0$).

Remarques :

Une transformation adiabatique n'est pas forcément isotherme, et réciproquement.

- *Isotherme mais pas adiabatique : maison en hiver, casserole d'eau bouillante...*
- *Adiabatique mais pas isotherme : effet Joule (travail électrique), frottements mécaniques...*

Deux raisons principales peuvent rendre une transformation adiabatique :

- *Les parois du système sont calorifugées.*
- *La transformation est trop rapide pour que les transferts thermiques puissent avoir lieu.*

b. Modes de transfert thermique



• **Conduction** au sein d'un solide ou d'un liquide immobile : les molécules du solide, globalement fixes, se communiquent de l'énergie de proche en proche par collisions.

• **Convection** au sein d'un fluide en mouvement : le fluide se déplace à l'échelle macroscopique, reçoit de l'énergie dans les zones chaudes et en cède aux zones froides.

• **Rayonnement électromagnétique** : un corps chaud rayonne de l'énergie sous forme d'ondes électromagnétiques absorbée par les autres corps. (Le transfert a lieu dans les deux sens mais globalement le corps le plus chaud cède plus d'énergie que le corps le plus froid).

III] Premier principe : bilan d'énergie**1. Enoncé et commentaires**

Il existe une fonction d'état U appelée énergie interne, extensive, telle que les variations d'énergie d'un système fermé au cours d'une transformation soient égales à :

$$\Delta(E_c + U) = W + Q$$

- E_c est l'énergie cinétique macroscopique (en J).
- U est l'énergie interne (en J).
- W est le travail échangé (en J).
- Q est le transfert thermique échangé (en J).

Remarques :

- Le **premier principe** traduit dans le langage de la thermodynamique le postulat le plus fondamental de la physique : la **conservation de l'énergie**. Celle-ci ne pouvant être ni créée, ni détruite, l'énergie d'un système ne peut varier que s'il en échange avec l'extérieur.
- On note la différence de statut entre la variation d'énergie (mécanique et interne), qui ne dépend que des états initial et final, U et E_c étant des **fonctions d'état**, et les **termes d'échange** W et Q qui dépendent du chemin suivi par la transformation.
- On peut aussi écrire le premier principe sous une expression infinitésimale, entre deux états d'équilibre infiniment proches, qui se note :

$$dE_c + dU = \delta W + \delta Q$$

On note à nouveau la différence de statut entre l'énergie, qui peut s'exprimer sous la forme d'une différentielle et le travail et le transfert thermique élémentaires qui s'expriment comme des petites quantités.

- *Simplification usuelle du premier principe :*

Considérons $m = 1 \text{ kg}$ d'eau et calculons sa variation d'énergie dans diverses situations :

- Son altitude augmente de 10 m : $\Delta E_{pp} = mg\Delta z = 98 \text{ J}$.
- Sa vitesse passe de 0 à 10 m.s^{-1} : $\Delta E_c = \frac{1}{2}mv^2 - 0 = 50 \text{ J}$.
- Sa température augmente de $10 \text{ }^\circ\text{C}$: $\Delta U = mc\Delta T = 42 \times 10^3 \text{ J}$.

Il est très fréquent de négliger les variations d'énergie mécanique des systèmes thermodynamiques devant les variations d'énergie interne. Dans ce cas, le premier principe se simplifie :

$$\Delta U = W_{\neq \text{poids}} + Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta W_{\neq \text{poids}} + \delta Q$$

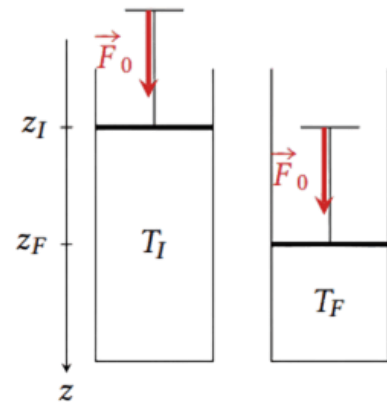
2. Applications

a. Échauffement adiabatique d'un gaz par compression

Dans la vidéo ci-contre : <https://www.youtube.com/watch?v=4qe1Ueifekg>

La compression brutale du gaz contenu dans le piston permet d'élever la température suffisamment pour que le coton s'enflamme (l'expérience proprement dite commence à partir de 2'20"). Pourtant, aucun transfert thermique ne lui a été apporté, uniquement un travail mécanique.

Le but de l'exercice est de modéliser l'expérience, afin d'estimer la température finale atteinte par le gaz. On considère que l'opérateur enfonce le piston sur une hauteur $h = z_F - z_I = 30 \text{ cm}$ en exerçant une force $F_0 = 800 \text{ N}$ supposée constante.



1) Par quel type de transformation peut-on modéliser la situation ?

2) Exprimer le travail W_0 exercé par l'opérateur au cours de la compression.

3) En déduire la température finale et l'estimer numériquement. On prendra pour l'air contenu dans le piston $C_V = 0,5 \text{ J.K}^{-1}$.

b. Thermalisation

Un gâteau de masse $m = 500 \text{ g}$ et de capacité thermique $C = 300 \text{ J.K}^{-1}$ est sorti du four à 220 °C et laissé à refroidir dans la cuisine.

1) Déterminer le transfert thermique Q cédé par le gâteau à la cuisine, en la considérant comme un thermostat de température $T_0 = 20 \text{ °C}$.

2) La cuisine (avec tout son mobilier) a une capacité thermique $C_0 \approx 10^6 \text{ J.K}^{-1}$. Pour se convaincre que la modélisation par un thermostat ($T_0 = \text{cte}$) est raisonnable, estimer l'augmentation de sa température lorsqu'elle reçoit le transfert thermique Q . Conclure.

c. Température d'une résistance

Considérons une résistance R parcourue par un courant I constant, plongée dans l'air de température T_0 constante. Un transfert thermique conducto-convectif a lieu à la surface de la résistance, modélisée par la loi de Newton : $\delta Q = hS(T - T_0)dt$, avec h le coefficient conducto-convectif (exprimé en $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) sur une surface d'échange S . On note C la capacité thermique de la résistance.

1) En appliquant le premier principe sous forme différentielle, déterminer la température d'équilibre T_{eq} de la résistance.

2) On suppose la résistance initialement à T_0 . Établir l'équation différentielle vérifiée par sa température $T(t)$, et estimer l'ordre de grandeur de la durée nécessaire pour atteindre T_{eq} .

Correction :a) Échauffement adiabatique d'un gaz par compression

1 Le système considéré est le gaz dans le piston. Comme la transformation est rapide, elle peut être considérée comme **adiabatique**. Aucune hypothèse n'est envisageable sur la température et la pression.

Le temps caractéristique auquel comparer la durée de l'expérience est celui de la diffusion thermique au travers de la paroi du piston, cf. cours de deuxième année sur la conduction thermique. Il s'agit d'un phénomène lent, de l'ordre de la minute au moins, soit bien plus que la durée de l'expérience. L'hypothèse d'adiabaticité est donc très bien vérifiée le temps de la compression.

2 Par définition,

$$W_0 = \int \vec{F}_0 \cdot d\vec{M} = \int_{z_I}^{z_F} F_0 dz = F_0 h.$$

3 Il est évident que la pression change au cours de la transformation, le bilan doit donc forcément être écrit en terme d'énergie. On suppose la force de pression extérieure négligeable devant F_0 .

Il n'y a pas de force de pression intérieure à prendre en compte : comme son nom l'indique, c'est une force intérieure!

Le bilan d'énergie interne s'écrit

$$\Delta U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} F_0 h \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} C_V (T_F - T_I),$$

d'où on déduit finalement

$$T_F = T_I + \frac{F_0}{C_V} h.$$

La température du gaz augmente, alors qu'il n'a reçu aucun transfert thermique. Numériquement, en prenant $T_I = 20^\circ\text{C}$ on trouve

$$T_F = 500^\circ\text{C},$$

ce qui est considérable et de l'ordre de la température d'auto-inflammation du coton.

b) Thermalisation

1 Bilan d'énergie pour le gâteau :

$$\Delta U \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} -Q \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{=} C \Delta T \quad \text{d'où} \quad Q = 300 \times (220 - 20) = 6 \cdot 10^4 \text{ J}$$

2 Bilan d'énergie pour la cuisine :

$$\Delta U_0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} +Q \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{=} C_0 \Delta T_0 \quad \text{d'où} \quad \Delta T_0 = \frac{Q}{C_0} = 0,06^\circ\text{C}.$$

b) Température d'une résistance

1 Bilan d'énergie infinitésimal pour la résistance :

$$dU \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} RI^2 dt + hS(T_0 - T_{\text{éq}}) dt \underset{\substack{\uparrow \\ \text{RP}}}{=} 0 \quad \text{d'où} \quad T_{\text{éq}} = T_0 + \frac{RI^2}{hS}.$$

2 En régime transitoire,

$$dU \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P}}}{=} RI^2 dt + hS(T_0 - T) dt \underset{\substack{\uparrow \\ \text{solide}}}{=} C dT \quad \text{d'où} \quad \frac{dT}{dt} + \frac{hS}{C} T = \frac{hS}{C} T_0 + \frac{RI^2}{C} = \frac{hS}{C} T_{\text{éq}}.$$

La température d'équilibre est la solution particulière, ce qui n'est pas surprenant. On identifie $\tau = C/hS$.

IV] Enthalpie**1. Transformation monobare et enthalpie**

Considérons un système en **transformation monobare** supposé en équilibre mécanique avec son environnement dans les états I et F à la pression P . C'est un cas particulier important, car **toutes les transformations qui se font à l'air libre sont monobares**. Écrivons le premier principe.

Le travail des forces de pression s'exprime : $W_P = \int_{IF} -P dV = -P\Delta V = -\Delta(PV)$

Le premier principe s'écrit : $\Delta(E_c + U) = W + Q$

Séparons le travail des forces de pression W_P et l'ensemble des travaux autres que celui des forces de pression $W_{\neq P}$:

$$\Delta(E_c + U) = W_P + W_{\neq P} + Q$$

$$\Delta(E_c + U) + \Delta(PV) = W_{\neq P} + Q$$

$$\Delta\left(E_c + \underbrace{U + PV}_H\right) = W_{\neq P} + Q$$

On appelle **enthalpie** la fonction d'état (homogène à une énergie) :

$$H = U + PV$$

Ainsi, pour une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et final :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_{\neq P} + Q \quad \text{ou} \quad dH + dE_c = \delta W_{\neq P} + \delta Q$$

Remarques :

- Le choix d'utiliser le premier principe avec l'énergie interne ou l'enthalpie dépend de la transformation étudiée. Si elle est monobare, on choisira de manière préférentielle l'enthalpie car elle dispense d'un calcul explicite du travail des forces de pression qui n'est en général pas évident lorsque le volume du système n'est pas connu.
- L'enthalpie étant extensive, on définit l'enthalpie molaire et massique par :

$$h = \frac{H}{m} \quad \text{et} \quad H_m = \frac{H}{n}$$

On appelle capacité thermique isobare d'un système fermé :

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T}$$

C_P est une grandeur extensive, qui dépend a priori des mêmes variables d'état que H .

$$c_p = \frac{C_P}{m} \quad \text{et} \quad C_{P,m} = \frac{C_P}{n}$$

2. Cas du gaz parfaita. 2^{ème} loi de Joule

Injectons la loi des gaz parfaits dans la définition de l'enthalpie :

$$H = U + PV = U + nRT$$

On en déduit que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température, mais pas de la pression : $H = f(T)$. On parle de la 2^{ème} loi de Joule.

Au cours d'une transformation quelconque d'un gaz parfait, on a toujours :

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad \text{ou} \quad dH = C_p dT$$

b. Relation de Mayer

A partir de la définition de l'enthalpie, on peut trouver une relation entre C_p et C_v pour un gaz parfait :

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(U + nRT) = C_v + nR$$

On en déduit la relation de Mayer :

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

c. Coefficient de Laplace

On appelle **coefficient de Laplace** (ou *indice adiabatique*) d'un gaz le rapport :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$

Grâce à la relation de Mayer, la donnée de γ suffit à connaître les capacités thermiques du gaz.

Application :

1) A partir des résultats du chapitre précédent sur les systèmes thermodynamiques (partie I), déterminer la valeur de γ pour un gaz parfait monoatomique et diatomique.

2) Déterminer dans le cas général les capacités thermiques isobare et isochore du gaz en fonction de γ .

Correction :

1) GP monoatomique : $C_v = \frac{3}{2}nR$ donc $C_p = \frac{5}{2}nR$ et $\gamma = 5/3$.

GP diatomique : $C_v = \frac{5}{2}nR$ donc $C_p = \frac{7}{2}nR$ et $\gamma = 7/5$.

2) Relation de Mayer : $C_p = C_v + nR$ soit $\gamma C_v = C_v + nR$ d'où on déduit

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = \gamma C_v = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

3. Cas des phases condensées

Établir une expression de l'enthalpie pour une phase condensée est moins évident que pour le gaz parfait car l'équation d'état ne permet pas de remplacer la pression dans la définition de l'enthalpie.

Ordre de grandeur : Considérons **1 kg** d'eau liquide à température et pression atmosphérique, supposée indilatable et incompressible ($V = cte$), de capacité thermique massique $c = 4,2 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

- Si la pression augmente de **1 bar** à température constante :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = V\Delta P = 10^{-3} \times 10^5 = 10^2 \text{ J}$$

- Si la température augmente de **1 °C** à pression constante :

$$\Delta H = \Delta U = mc\Delta T = 4,2 \times 10^3 \text{ J}$$

Conclusion : la dépendance en pression est en pratique négligeable devant celle en température.

On retiendra que l'enthalpie d'une phase condensée idéale ne dépend que de la température.

Les capacités thermiques à volume et pression constante sont donc égales :

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial(PV)}{\partial T} = C_V = C$$

Les variations d'enthalpie vérifient une relation analogue à la seconde loi de Joule :

$$\Delta H = \Delta U = C\Delta T = mc\Delta T$$

4. Enthalpie de changement d'état

Raisonnons pour être concret sur la vaporisation, c'est-à-dire le changement d'état **liquide** → **vapeur**. Des définitions analogues existent pour tous les changements d'état.

On appelle **enthalpie (massique) de vaporisation**, notée Δh_{vap} (en J.kg^{-1}), la variation d'enthalpie associée à la vaporisation d'un kilogramme de corps pur de l'état liquide à l'état vapeur à pression **P** fixée (donc $T_{sat}(P)$ fixée aussi) :

$$\Delta h_{vap} = h_V - h_L$$

- h_V/h_L est l'enthalpie massique de la vapeur/ du liquide saturant à la pression **P**.

La vaporisation d'un système de masse **m** s'accompagne d'un transfert thermique **Q** entre le système et le milieu extérieur.

Comme le changement d'état est **isotherme** et **isobare**, le premier principe appliqué sur le système s'écrit :

$$\Delta H_{vap} = m\Delta h_{vap} = Q$$

Remarques :

- On parle aussi parfois de chaleur latente de vaporisation, alors notée $\ell_{vap} = \Delta h_{vap}$.
- La définition montre que pour la liquéfaction $\Delta h_{liq} = h_L - h_V = -\Delta h_{vap}$.
- Pour l'eau à $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$, $\Delta h_{fusion} = 334 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $\Delta h_{vaporisation} = 2660 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Application :

- 1 – Quelle quantité d'énergie est libérée lors de la liquéfaction de $m = 1 \text{ kg}$ d'eau ?
- 2 – Quelle quantité d'énergie est libérée lors du refroidissement de $m = 1 \text{ kg}$ d'eau liquide de $T_i = 100 \text{ °C}$ à $T_f = 0 \text{ °C}$?
- 3 – Conclure sur la pertinence d'utiliser les changements d'état pour stocker et transférer de l'énergie.

Correction :

1. $\Delta h_{liquéfaction} = -\Delta h_{vaporisation} = -660 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Lors de la liquéfaction de 1 kg, l'enthalpie de l'eau a diminué de

$$\Delta H_{\text{eau}} = m \times \Delta h_{liquéfaction} = -2660 \text{ kJ}$$

Or d'après le premier principe de la thermodynamique, cette énergie a été transférée à l'extérieur :

$$\Delta H_{\text{eau}} = Q + W'$$

L'extérieur peut donc espérer récupérer $\boxed{2660 \text{ kJ}}$.

2. En supposant l'eau comme une phase condensée incompressible et indilatable, et en supposant constante sa capacité thermique au cours du refroidissement, on a :

$$\boxed{\Delta H_{\text{eau}}} = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = C_p (T_f - T_i) = 4,18 \times 1 \times (-100) = \boxed{-418 \text{ kJ}}$$

3. Les changements d'états mettent en jeu plus d'énergie que les variations de température et sont donc « efficaces » pour transférer de l'énergie.