

Chapitre 19

Transferts d'énergie – 1^{er} principe de la thermodynamique

I. Energie d'un système thermodynamique

1. Energie totale d'un système thermodynamique
2. Energie interne
 - 2.1 Définition
 - 2.2 Capacité thermique à volume constant
 - 2.3 Energie interne d'un gaz parfait
3. Energie interne d'une phase condensée

II. Transformations d'un système fermé

1. Définition
2. Nature de la transformation
 - 2.1 Vocabulaire
 - 2.2 Transformation quasi-statique
 - 2.3 Transformation réversible
3. Bilan d'une fonction d'état extensive lors d'une transformation
4. Modes de transfert d'énergie

III. Travail d'une force

1. Définition
2. Travail des forces pressantes
3. Interprétation graphique dans le cas d'une transformation mécaniquement réversible
4. Travail utile

IV. Transfert thermique

1. Définition
2. Modes de transferts thermiques
3. Transformation adiabatique
4. Notion de thermostat

V. Le 1^{er} principe de la thermodynamique

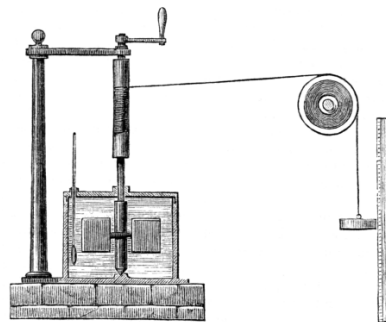
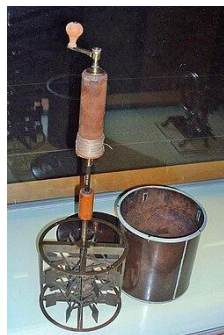
1. Enoncé
2. Bilan énergétique
 - 2.1 Cas général
 - 2.2 Système macroscopiquement au repos
 - 2.3 Transformation isochore d'un système macroscopiquement au repos

VI. Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie

1. Définition
2. Capacité thermique à pression constante
3. Enthalpie d'un gaz parfait
4. Cas d'une phase condensée
5. Transformation monobare d'un système macroscopiquement au repos

VII. Etudes de transformations particulières

1. Détente de Joule Gay-Lussac
2. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait
3. Transformations quasi-statiques d'un gaz parfait



En 1845, L'expérience de Joule (1845) consiste à utiliser une masse tombante pour faire tourner une roue à aubes dans un cylindre calorifugé rempli d'eau dont l'élévation de température est mesurée. Elle a permis d'établir l'équivalence entre travail et chaleur (énergie thermique).

Le cours

On désigne par transformation toute évolution d'un système d'un état d'équilibre initial (i) à un état d'équilibre final (f).

On suppose généralement que le système thermodynamique est initialement dans un état d'équilibre. Suite à une modification des contraintes extérieures, celui-ci va évoluer. Quand cette transformation s'arrêtera, les paramètres d'état n'évolueront plus et le système aura atteint un nouvel état d'équilibre.

L'étude de la transformation nécessite que l'on précise les échanges qu'il peut (ou pas) réaliser avec le milieu extérieur durant l'évolution. Dans le cas d'un système fermé, les échanges se limitent aux échanges d'énergie.

Nous allons dans ce chapitre effectuer des bilans d'énergies au cours des transformations comme nous avons pu le faire en mécanique. Les paramètres tels que volume, pression et température vont varier. Cela nécessite l'introduction d'une nouvelle grandeur énergétique, appelée énergie interne, afin de rendre compte des phénomènes ayant lieu à l'échelle microscopique. Cette énergie interne est l'acteur principal du premier principe de la thermodynamique.

I. Energie d'un système thermodynamique

1. Energie totale d'un système thermodynamique

L'énergie totale d'un système est la somme de l'énergie cinétique totale et de l'énergie potentielle totale.

L'énergie cinétique totale d'un système constitué de N particules est $E_c = \sum_{i=1}^N m_i v_i^2$.

Elle se décompose en 2 termes :

- L'énergie cinétique macroscopique E_c^M , qui traduit un déplacement d'ensemble.
- L'énergie cinétique microscopique E_c^m : c'est l'énergie cinétique du système lorsque celui-ci est macroscopiquement au repos (énergie cinétique liée à l'agitation moléculaire)

Dans **l'énergie potentielle totale**, on distingue l'énergie potentielle des forces extérieures $E_{p,ext}$ et l'énergie potentielle interne du système associée à toutes les forces d'interaction entre les particules $E_{p,int}$.

L'énergie totale d'un système est : $E = E_c^M + E_c^m + E_{p,ext} + E_{p,int}$

Remarque : On appelle énergie mécanique macroscopique la somme des termes « visibles » à l'échelle macroscopique : $E_c^M + E_{p,ext}$.

2. Energie interne

2.1 Définition

L'énergie interne U d'un système thermodynamique est son énergie mesurée dans le référentiel par rapport auquel il est au repos. Elle prend donc en compte l'agitation moléculaire et l'interaction des particules entre elles.

On définit l'énergie interne U comme la somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle d'interaction.

$$U = E_c^m + E_{p,int}$$

On suppose que U est une fonction d'état extensive et une grandeur additive.

Pour un **système monophasé de composition fixée**, deux paramètres d'état suffisent pour décrire l'état du système, on peut choisir comme variables d'état T et V parmi P, T, V . Ainsi, elle est une fonction de T et V : $U = U(T, V)$ et $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$.

2.2 Capacité thermique à volume constant

L'influence de la température sur la variation de l'énergie interne est décrite par une quantité appelée capacité thermique à volume constant.

On appelle capacité thermique à volume constant la quantité $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Unité : J.K⁻¹

Quelques variantes :

- **Capacité thermique molaire à volume constant** : $C_{v,m} = \frac{C_v}{n}$, où n est le nombre de moles (en J.K⁻¹.mol⁻¹)
- **Capacité thermique massique à volume constant** : $c_v = \frac{C_v}{m}$, où m est la masse du système (en J.K⁻¹.kg⁻¹)

C_v peut dépendre de la température, mais très souvent on se place dans des conditions telles que C_v puisse être considérée constante.

2.3 Énergie interne d'un gaz parfait

L'énergie potentielle d'interaction entre les molécules étant nulle dans le cas d'un gaz parfait, seule l'énergie cinétique liée à l'agitation moléculaire intervient : $U_{GP} = E_c^m$, grandeur liée à la température.

1^{ère} loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $U_{GP} = U_{GP}(T)$

Pour un gaz parfait, on peut écrire $C_v = \frac{dU_{GP}}{dT}$.

Pour un gaz monoatomique on a vu que $\langle E_c \rangle = \frac{3k_B T}{2}$.

Gaz parfait monoatomique (GPM) : $U_{GPM} = \frac{3}{2} nRT$ et $C_v = \frac{3}{2} nR$

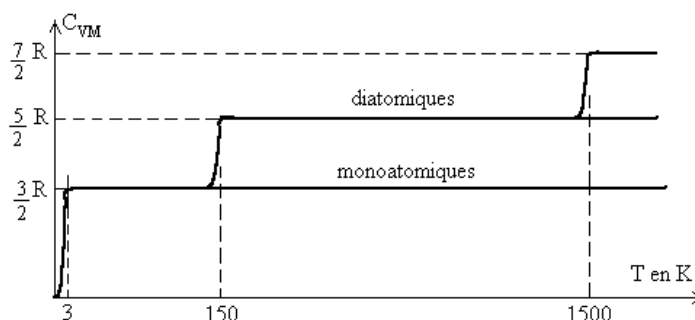
L'énergie cinétique d'une molécule est plus importante que l'énergie d'un atome en raison des possibilités de rotation et de vibration des molécules. **L'énergie interne d'un gaz parfait polyatomique est telle que $U > \frac{3}{2} nRT$.**

Exemple : Gaz parfait diatomique rigide (pas de vibration possible) : $U = \frac{5}{2} nRT$

Lors d'une transformation infinitésimale d'un gaz parfait (entre t et $t + dt$) : $dU_{GP} = C_v dT$

Si la capacité thermique à volume constant est constante sur l'intervalle de température étudié, la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait est telle que $\Delta U_{GP} = C_v \Delta T$.

Remarque : Un gaz parfait polyatomique peut se comporter différemment selon la température. A basse température, il se comporte comme un gaz parfait monoatomique, son mouvement d'ensemble est réduit à un mouvement de translation. Si on augmente la température, s'ajoutent des mouvements de rotation puis de vibrations. La capacité thermique dépend en réalité de la température.



3. Energie interne d'une phase condensée

Une phase condensée est constituée d'un liquide (fluide très peu compressible) ou d'un solide (quasi incompressible).

Dans les conditions usuelles de température et de pression, V est quasi constant, il n'est plus une variable d'état et l'énergie interne ne dépend approximativement que de la température :

$$U_{PCI} \approx U(T)$$

Si la capacité thermique à volume constant est constante sur l'intervalle de température étudié, la variation de l'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible est telle que : $\Delta U \approx C_v \Delta T$.

Exemples :

- Eau liquide : $c_{eau} = 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Solides : la plupart vérifie la loi de Dulong et Petit $C_{v,m} = 3R \approx 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

II. Transformations d'un système fermé

1. Définition

Une transformation thermodynamique est un processus au cours duquel un système thermodynamique, sous l'action d'une perturbation extérieure, passe d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final compatible avec les nouvelles contraintes extérieures. On a en particulier :

- Si le système possède une paroi mobile : à l'état final, $P_f = P_{ext}$ (équilibre mécanique avec l'extérieur),
- Si le système n'est pas isolé thermiquement (paroi diathermanes), à l'état final $T_f = T_{ext}$ (équilibre thermique avec l'extérieur)

Lors d'une transformation le système échange avec le milieu extérieur. Dans le cas d'un système fermé, les échanges se limitent aux échanges d'énergie.

2. Nature de la transformation

2.1 Vocabulaire

On qualifie une transformation en fonction des conditions extérieures et/ou des conditions internes.

Paramètre d'état fixé	Pression du système constante : $P = Cte$	Température du système constante : $T = Cte$	Volume du système constant : $V = Cte$
Nature de la transformation	ISOBARE	ISOTHERME	ISOCHORE

Si les contraintes concernent les échanges avec l'extérieur :

Contrainte expérimentale	Pression extérieure uniforme et constante $P_{ext} = Cte$	Température extérieure uniforme et constante $T_{ext} = Cte$	Système isolé thermiquement ou calorifugé
Nature de la transformation	MONOBARE	MONOTHERME	ADIABATIQUE
Conséquence sur l'état final	Si la paroi est mobile : $P_i = P_f = P_{ext}$	Si la paroi permet les transferts thermiques (paroi diathermane) : $T_i = T_f = T_{ext}$	La température extérieure n'a aucune influence sur la température du système.
En pratique	Action mécanique extérieure constante	Système en contact avec un thermostat (voir suite) et parois diathermanes	Parois athermanes, non conductrices

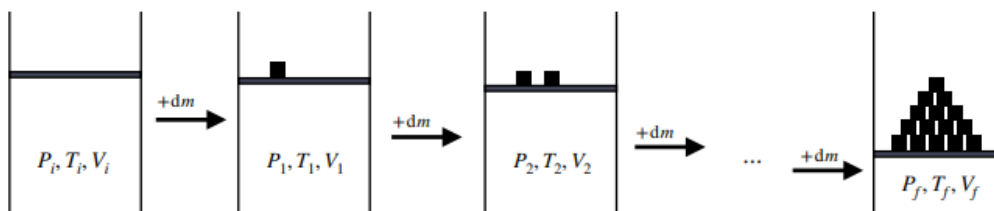
2.2 Transformation quasi-statique

Considérons un système thermodynamique, initialement à l'équilibre. Il quitte cet état dès lors qu'un paramètre est modifié.

Une transformation est dite quasi-statique si, au cours de la transformation, tous les états intermédiaires du système thermodynamique sont des états définis (équilibre interne), infiniment voisins. Pour que le système passe ainsi par une succession d'états de quasi-équilibre internes très proches les uns des autres, **la modification des paramètres d'état, responsable de la transformation, doit être très progressive**. Cela suppose donc que la transformation doit être **très lente** pour laisser au système le temps d'être en permanence dans un état de quasi-équilibre interne. On peut voir une telle transformation comme une succession de transformations infinitésimales.

Au cours d'une transformation quasi-statique, le système passe par une succession d'états d'équilibre interne du système : les paramètres d'état du système sont définis à tout instant et varient continûment dans le temps.

Exemple : On considère un cylindre vertical fermé par un piston mobile sur lequel on veut déposer une masse. La transformation pourra être rendue quasi-statique en réduisant la masse en petits morceaux de masse dm et en ajoutant chaque petit morceau l'un après l'autre.



2.3 Transformation réversible

Si en plus d'être quasi-statique, la transformation est également renversible, c'est-à-dire si à chaque instant, il est possible de revenir à l'état d'équilibre antérieur, la transformation est dite réversible. Pour cela le système doit être en (quasi) équilibre avec le milieu extérieur à tout instant.

Une transformation réversible est une transformation qui se fait par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins impliquant le milieu extérieur, de sorte qu'il est possible au système de revenir à l'état initial en repassant exactement par les mêmes états d'équilibre.

Les variables d'état sont définies à tout moment et à chaque instant :

- $P = P_{ext}$ de part et d'autre d'une paroi mobile
- $T = T_{ext}$ si le système n'est pas isolé thermiquement (parois diathermanes)

Remarques :

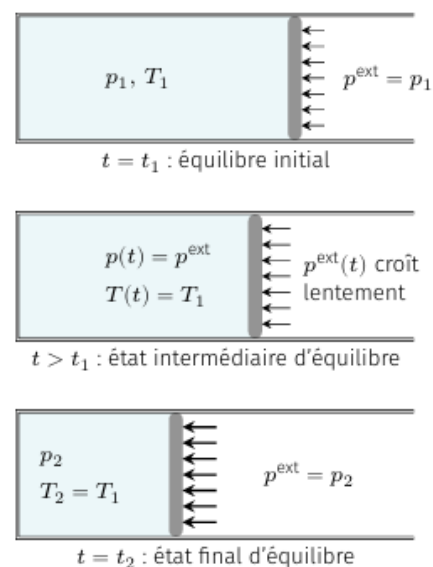
- Une transformation réversible est toujours quasi-statique mais la réciproque est fausse.
- Une transformation **monotherme réversible** telle que $T = T_{ext}$ à chaque instant avec $T_{ext} = Cte$, est **isotherme**.
- On peut faire les mêmes remarques avec le paramètre pression : une transformation **monobare réversible** est **isobare**

Exemple :

Considérons une enceinte contenant un gaz séparé de l'extérieur par un piston mobile pouvant se déplacer sans frottements. La paroi est diathermane. L'extérieur impose une pression P_1 et une température T_1 . L'état thermodynamique initial est caractérisé par la pression P_1 et la température T_1 .

À partir de l'instant t_1 , on pousse lentement sur le piston de façon à ce que le piston se déplace à une vitesse quasi-nulle. La pression extérieure croît très lentement jusqu'à P_2 atteinte à l'instant t_2 .

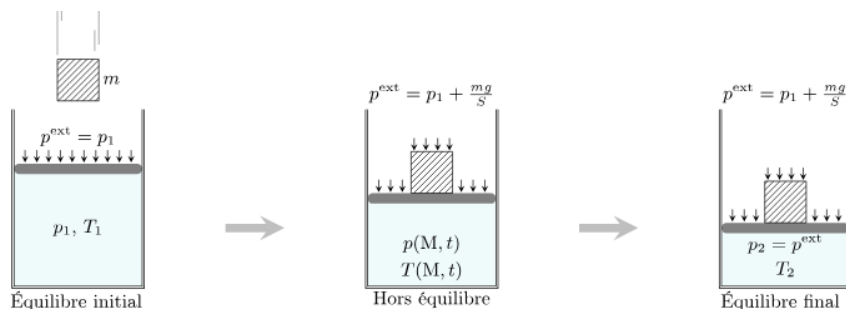
Les paramètres sont définis tout au long de la transformation : celle-ci est quasi-statique. De plus, si le temps de réponse du système est beaucoup plus court que la durée de la compression, le gaz est en équilibre thermodynamique avec l'extérieur. A chaque instant, le piston peut être supposé quasi immobile et dans ce cas $P = P_{ext}(t)$ et $T = T_{ext}$.



Si l'on décroît lentement la pression extérieure pour revenir à la pression P_1 , le gaz va repasser par les mêmes états d'équilibre pour revenir à l'état (P_1, T_1) . **La transformation est réversible.**

Contre-exemple 1 :

Imaginons, par exemple, une enceinte constituée d'un gaz en équilibre thermodynamique. La pression et la température sont initialement uniformes et stationnaires. Les parois de l'enceinte sont athermanes et un piston mobile assure l'équilibre mécanique initial : $P_1 = P_{ext}$.



À $t = t_0$, on pose une masse m sur le piston mobile : la pression extérieure augmente brutalement de P_1 à $P_2 + \Delta P = P_2 + \frac{mg}{S}$. Ce déséquilibre mécanique met en mouvement le piston et le gaz passe par des états où sa densité, sa température et même sa pression ne sont plus, ni uniformes ni stationnaires. Il faut un certain temps, après que le piston se soit immobilisé pour que les paramètres intensifs s'égalisent en tout point du système.

Les paramètres n'étant pas définis au cours de la transformation, celle-ci n'est pas quasi-statique et donc *a fortiori*, **elle n'est pas réversible**.

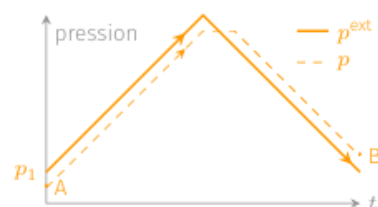
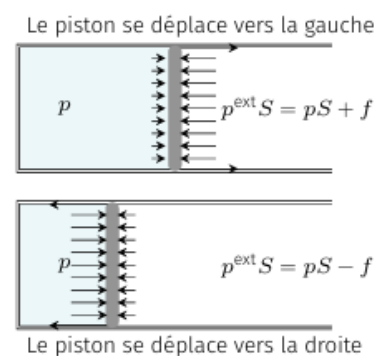
Contre exemple 2 :

Reprenons l'exemple qui nous a servi à illustrer la transformation réversible mais imaginons la présence de frottements solides entre le piston et les parois de l'enceinte. On déplace de manière quasi-statique le piston en augmentant progressivement la pression extérieure. Si l'on note f l'ensemble des forces de frottement qui agit sur le piston de section S , l'équilibre mécanique se traduira par :

$$P(t) = \begin{cases} P_{ext}(t) - \frac{f}{S} & \text{pendant la compression} \\ P_{ext}(t) + \frac{f}{S} & \text{pendant la détente} \end{cases}$$

Si l'on impose une pression extérieure qui croît à partir de P_1 puis décroît jusqu'à P_1 , on constate que la pression P du gaz, elle, ne reviendra pas à la valeur initiale. Lorsque la pression extérieure commence à décroître, le piston lui reste immobile car il faut attendre que la différence de pression dépasse un certain seuil pour mettre en mouvement le piston.

La transformation est ici quasi-statique mais non réversible du fait des frottements.



Un critère de réversibilité (totalement empirique) est d'imaginer filmer la transformation et de pouvoir repasser le "film" de la transformation à l'envers. Si on ne remarque rien de choquant physiquement, elle est réversible sinon elle ne l'est pas.

Une transformation qui n'est pas réversible est une transformation irréversible.

En pratique, une transformation brutale, rapide est irréversible.

Les phénomènes qui sont à l'origine de l'irréversibilité sont :

- les flux de matière ou de chaleur dues à des hétérogénéités de concentration, de pression ou de température.
- les phénomènes dissipatifs (frottements mécaniques, viscosités)

Exemple : On plonge un petit caillou chauffé par le soleil à la température de 20°C dans un grand lac de température 10°C.

Système = {caillou}

- *Le caillou a un volume considéré constant : la transformation est isochore.*
- *La température du lac, qui constitue le milieu extérieur pour le caillou, reste constante : la transformation est monotherme.*
- *La température du caillou évolue : la transformation n'est pas isotherme.*
- *La température du caillou est égale à la température du lac seulement à l'état final. On peut aussi remarquer qu'elle n'est pas renversable. Elle est donc irréversible.*

Une transformation réversible est un modèle idéal qui n'existe pas. Toutefois, une telle transformation est un idéal que l'on cherche le plus souvent à atteindre en pratique pour optimiser les dispositifs industriels.

3. Bilan d'une fonction d'état extensive lors d'une transformation

Une **fonction d'état** est une fonction des paramètres d'état qui définissent l'état d'équilibre d'un système thermodynamique. **Sa variation de dépend que des états initiaux et finaux, elle ne dépend pas du chemin suivi** (exemple : l'énergie potentielle)

Soit X fonction d'état extensive du système. On étudie sa variation entre deux états d'équilibre.

La variation de la grandeur X peut donc avoir 2 origines : échange avec le milieu extérieur ou interne au système : $\Delta X = X_e + X_c$ où X_e est la quantité échangée avec le milieu extérieur et X_c la quantité algébriquement créée.

- Si le système est **isolé** : le terme d'échange est nul $X_e = 0$.
- Si le système est **stationnaire**, $\Delta X = 0$.
- Lors d'un cycle : $\Delta X_{cycle} = 0$.
- **Si le terme de création est nul $X_c = 0$, on dit que X est une grandeur conservative.**

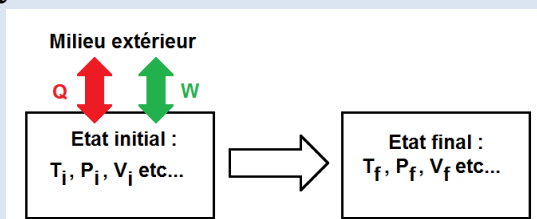
Transformation infinitésimale entre t et $t + dt$: $dX = \delta X_e + \delta X_c$

δX_e et δX_c sont les quantités échangée et créée élémentaires mise en jeu pendant une durée infinitésimales dt .

4. Modes de transfert d'énergie

Il existe deux modes d'échange d'énergie :

- Le travail mécanique de forces macroscopiques W
- Le transfert thermique Q



III. Travail d'une force

1. Définition

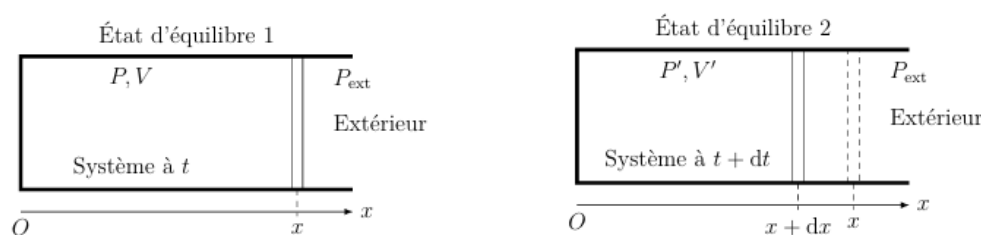
On définit le travail comme étant un transfert d'énergie résultant d'un déplacement macroscopique des points d'application d'une force.

Cette forme de transfert est associée à des variations macroscopiques de paramètres externes directement mesurables (volume, position, élongation d'un ressort...). En thermodynamique, on s'intéresse plus particulièrement au travail des forces de pression.

2. Travail des forces pressantes

Le travail des forces de pression extérieure joue un rôle privilégié en thermodynamique : cet échange d'énergie au travers des parois mobiles du système qui se déplacent au cours de la transformation.

Soit une enceinte fermée par un piston de surface S contenant un fluide soumis à une pression extérieure P_{ext} . Notons x la position initiale du piston. Une transformation infinitésimale l'amène à la position $x + dx$.



Calculons le travail élémentaire lors du déplacement du piston entre x et $x + dx$:

$$\delta W_p = \vec{F}_p \cdot d\vec{l} = -P_{ext} S \vec{u}_x \cdot dx \vec{u}_x = -P_{ext} S dx$$

On note dV la **variation algébrique** du volume de l'enceinte, $dV = S dx$: $\delta W_p = -P_{ext} dV$

Ce résultat se généralise.

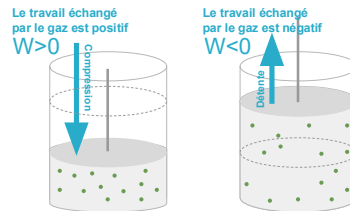
Au cours d'une transformation finie entre un état initial et un état final, le travail des forces de pression reçu algébriquement par le système soumis à une pression extérieure P_{ext} est :

$$W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext} dV.$$

Le travail des forces de pression dépend du chemin suivi, les forces de pression sont **non conservatives**.

Son calcul nécessite la connaissance de P_{ext} . Il faut à priori l'exprimer en fonction du volume pour l'intégrer.

- Si le volume diminue, $W_p > 0$, le système reçoit du travail de la part du milieu extérieur.
- Si le volume augmente, $W_p < 0$, le système fournit du travail au milieu extérieur.



Au cours d'une **transformation mécaniquement réversible**, autrement dit suffisamment lentement pour qu'à chaque instant l'équilibre mécanique soit atteint, alors la pression P du système est définie à chaque instant et $P = P_{ext}$ au niveau des parois mobiles. Le travail des forces de pression reçu algébriquement par le système au cours d'une telle transformation s'écrit alors : $W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P dV$

Cas particuliers :

- **Système rigide ($V = cte$) :** la transformation est isochore donc $W_p = 0$
- **Transformation monobare :** $P_{ext} = Cte$ donc $W_p = -P_{ext} (V_f - V_i)$.
- **Transformation réversible isobare :** $P = Cte$ donc $W_p = -P (V_f - V_i)$.
- **Transformation réversible isotherme d'un gaz parfait :**

$$W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P dV = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

3. Interprétation graphique dans le cas d'une transformation mécaniquement réversible

$P = P_{ext}$ donc dans un diagramme de Clapeyron $P(V)$, la valeur absolue du travail des forces de pression apparaît comme l'aire sous la courbe $P(V)$.

Le signe dépend du sens de la transformation.

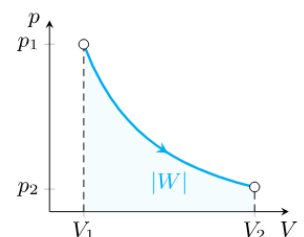


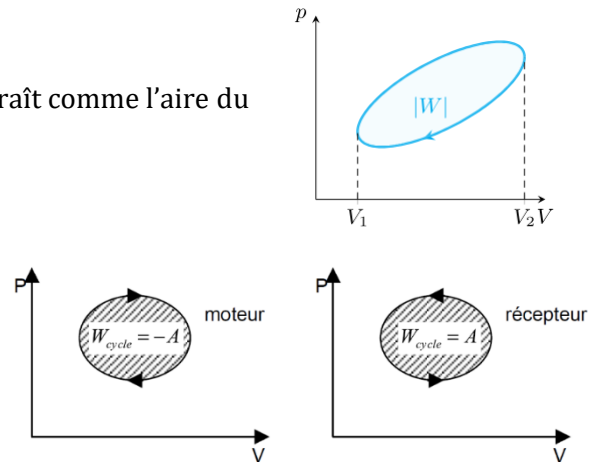
Diagramme de Clapeyron		
Signe du travail	$W_{A \rightarrow B} = -\int_{V_A}^{V_B} P dV = A > 0$	$W_{A \rightarrow B} = -\int_{V_A}^{V_B} P dV = -A < 0$
Conséquence	Le système subit une compression → il reçoit du travail.	Le système subit une détente → il fournit du travail.

Cas d'un cycle :

La valeur absolue du travail des forces de pression apparaît comme l'aire du cycle dans un diagramme $P(V)$.

Le signe dépend du sens de description du cycle.

- Si le cycle est décrit dans le sens horaire, le travail reçu est négatif, c'est un cycle moteur.
- Si le cycle est décrit dans le sens anti-horaire, le travail reçu est positif, c'est un cycle récepteur.



AP 1

4. Travail utile

Le travail utile W_u est le travail autre que celui des forces de pression.

Le cas le plus courant que l'on rencontrera est le **travail électrique** élémentaire au niveau d'un dipôle : $\delta W_{elec} = u(t) i(t) dt$.

En régime permanent, un conducteur ohmique reçoit algébriquement, au cours d'une transformation d'une durée Δt , le travail électrique : $W_{elec} = U \times I \times \Delta t = RI^2 \times \Delta t = \frac{U^2}{R} \times \Delta t$

IV. Transfert thermique

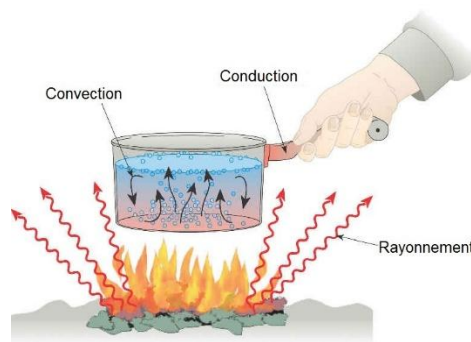
1. Définition

Le transfert thermique, ou chaleur, apparaît comme un mode de transfert d'énergie d'origine microscopique résultant d'un très grand nombre d'interactions à l'échelle microscopique.

Le transfert thermique, noté Q , est un transfert d'énergie désordonné au niveau des molécules du système et des molécules du milieu extérieur avec lesquelles elles sont en interaction directe. Elle est associée à l'agitation permanente et désordonnée des molécules du système, l'agitation thermique ; cette agitation, se communiquant de proche en proche, transporte de l'énergie.

Attention, le qualificatif « thermique » peut induire en erreur, les transferts thermiques ne s'accompagnent pas forcément d'une variation de température. Exemple : l'eau qui bout dans une casserole à une température constante, 100°C à pression atmosphérique.

2. Modes de transferts thermiques



- **Conduction thermique** : transfert thermique au sein d'un support matériel sans déplacement macroscopique de matière. L'origine de ce phénomène se situe dans l'agitation thermique des atomes qui augmentent et se transmet de proche en proche (diffusion). L'énergie est transférée des régions chaudes vers les régions froides. Ce transfert dépend de la conductivité thermique du matériau.

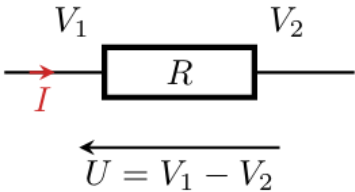
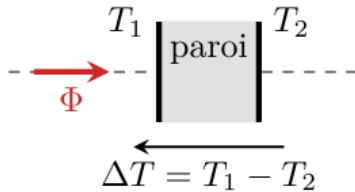
En régime stationnaire, on peut établir une relation analogue à la loi d'Ohm $U = R I$.

Le flux thermique ou puissance thermique (en W) par conduction au travers d'un système et l'écart de température entre ses extrémités sont proportionnels.

$$T_1 - T_2 = R_{th} \Phi_{1 \rightarrow 2}$$

où R_{th} est la résistance thermique (en $K \cdot W^{-1}$)

Analogies

« Loi des nœuds » dans un fil $I_e = I_s = I$	Conservation du flux à 1d $\Phi_e = \Phi_s = \Phi$
Tension = différence de potentiel $U = \Delta V = V_1 - V_2$	Différence de température $\Delta T = T_1 - T_2$
Loi d'Ohm (macroscopique) $U = RI$ (convention récepteur) 	Loi d'Ohm thermique $\Delta T = R_{th} \Phi$ (convention récepteur) 

- Paroi diathermane : R_{th} faible
- Paroi athermane : R_{th} élevée

La résistance thermique d'une paroi plane d'épaisseur e et de section S faite dans un matériau de conductivité thermique λ vaut :

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda S}$$

(λ est en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

- **Convection** : transfert thermique effectué grâce à un mouvement macroscopique de fluide.
Par exemple, l'air chaud au voisinage d'un radiateur d'une pièce d'habitation est plus léger, tend ainsi à s'élever et à être remplacé par de l'air plus froid, provoquant de la sorte une convection qui tend à uniformiser la température de la pièce.

Considérons le cas où un fluide de température T_{fluide} circule autour d'un solide de température $T_{solide} \neq T_{fluide}$. Comme le fluide est en mouvement, les deux phénomènes de conduction et convection contribuent aux échanges d'énergie : ces échanges sont qualifiés de **conducto-convectif**.

A une interface entre un solide et un fluide, le flux thermique reçu par le solide de la part du fluide est décrit par la loi phénoménologique de Newton :

$$P_{\text{fluide} \rightarrow \text{solide}} = h S (T_{\text{fluide}} - T_{\text{solide}})$$

où h est le coefficient conducto-convectif (en $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)

- **Rayonnement** : transfert thermique véhiculé par des ondes électromagnétiques, nécessitant aucun support matériel. Les corps chauds émettent un rayonnement dont le spectre est continu et la longueur d'onde maximum est inversement proportionnelle à la température (modèle du corps noir).

En règle générale, les trois modes de transfert thermique coexistent mais ils n'ont pas tous la même importance. En particulier, la convection est généralement prédominante sur les autres modes dès qu'elle est possible.

3. Transformation adiabatique

Transformation adiabatique : transformation s'effectuant en l'absence de transferts thermiques.
 $Q = 0$.

En pratique, ceci est réalisé en utilisant un système calorifugé (isolé thermiquement, parois athermanes) ou lors d'une transformation rapide.

Ne pas confondre adiabatique et isotherme ! Les transformations adiabatique et isotherme sont deux transformations diamétralement opposées et il convient de savoir choisir la bonne modélisation selon le contexte :

- Si la transformation est rapide ou si les parois du système sont calorifugées, on choisira le modèle adiabatique : $Q = 0$ et T varie indépendamment de la température extérieure.
Exemple : Quand on comprime un gaz dans une enceinte calorifugée, la température augmente !
- Si la transformation est lente et que le système est en contact avec un thermostat, on choisira le modèle isotherme : $T = \text{Cte}$ et $Q \neq 0$, nécessaire au maintien de la température constante.

4. Notion de thermostat

Un thermostat (ou source thermique) est un système fermé susceptible d'échanger de l'énergie par transfert thermique et dont la température reste constante et uniforme quel que soit le transfert thermique réalisé. Il s'agit donc d'un modèle idéal. Il s'agit d'un système de capacité thermique infini, en pratique de très grande taille

Exemple : le lac pour le caillou

V. Le 1^{er} principe de la thermodynamique

1. Enoncé

L'énergie totale d'un système fermé est une grandeur conservative.

2. Bilan énergétique

2.1 Cas général

En mécanique, on a considéré des systèmes simples (pont matériel et solide) dont on ne prend pas en compte les variations de volume et de température, ce qui permet de considérer que l'énergie interne ne varie pas. Le théorème de l'énergie mécanique est tel que $\Delta E_m = W^{nc}$ où W^{nc} désigne la somme des travaux des forces non conservatives (les forces conservatives dérivent d'une énergie potentielle qui est prise en compte dans l'énergie mécanique au travers de l'énergie potentielle).

Dans un cadre plus général, il étudier les variations de l'énergie totale E du système, et considérer tous les modes de transferts d'énergie.

$$\Delta E = W^{nc,ext} + Q$$

- $W^{nc,ext}$ est le **travail des forces non conservatives extérieures**, on différencie le travail des forces de pression extérieures et le travail utile : $W^{nc,ext} = W_p + W_u$
- Q est le **transfert thermique**.

On calcule le transfert thermique Q à l'aide du 1^{er} principe : $Q = \Delta E - W^{nc,ext}$

Autre formulation : $\Delta U + \Delta E_c^M = W^{ext} + Q$, W^{ext} est le travail de toutes les forces extérieures.

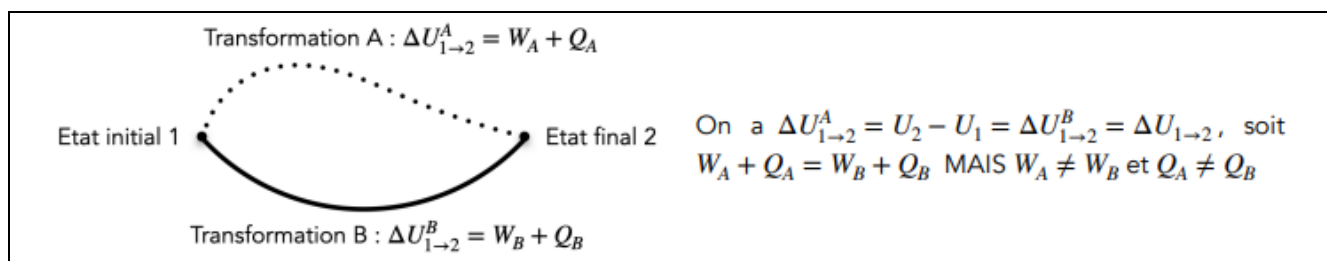
Lors d'une transformation infinitésimale : $dE = \delta W^{nc,ext} + \delta Q$

2.2 Système macroscopiquement au repos

Dans ce cas, l'énergie mécanique macroscopique ne varie pas et $\Delta E = \Delta U$, le 1^{er} principe s'écrit :

$$\Delta U = W^{nc,ext} + Q$$

Remarque : le travail et le transfert thermique dépendent à priori du chemin suivi contrairement à ΔU .



2.3 Transformation isochore d'un système macroscopiquement au repos

Lors d'une transformation **isochore** d'un **système macroscopiquement au repos** et en l'absence de **travail utile** : le transfert thermique est égal à la variation d'énergie interne, $\Delta U = Q$.

On comprend alors le terme **capacité thermique à volume constant**, cette grandeur apparaît alors comme l'**énergie thermique qu'il faut fournir à un corps de volume constant pour augmenter sa température d'un kelvin**. Elle permet de quantifier la possibilité qu'a ce corps d'absorber ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie (mais pas son volume).

✚ AP 2 et 3

VI. Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie

1. Définition

L'enthalpie est une fonction d'état supposée extensive telle que $H = U + PV$.

Unité : Joule

Pour un **système monophasé de composition fixée**, deux paramètres d'état suffisent pour décrire l'état du système, on peut choisir comme variables d'état T et P parmi P, T, V . Ainsi, elle est une fonction de T et P : $H = H(T, P)$ et $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

2. Capacité thermique à pression constante

L'influence de la température sur la variation de l'enthalpie est décrite par une quantité appelée capacité thermique à pression constante.

On appelle capacité thermique à pression constante la quantité $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

Unité : J.K⁻¹

Quelques variantes :

- **Capacité thermique molaire à pression constante** : $C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$, où n est le nombre de moles (en J.K⁻¹.mol⁻¹)
- **Capacité thermique massique à pression constante** : $c_p = \frac{C_p}{m}$, où m est la masse du système (en J.K⁻¹.kg⁻¹)

C_p peut dépendre de la température, mais très souvent on se place dans des conditions telles que C_p puisse être considérée constante.

3. Enthalpie d'un gaz parfait

$H_{GP} = U_{GP} + nRT$ et pour un **gaz parfait monoatomique** : $H_{GPM} = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$

Rappel : U_{GP} ne dépend que de T pour un gaz parfait (1^{ère} loi de Joule).

2^{ème} loi de Joule : l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Lors d'une transformation infinitésimale d'un gaz parfait (entre t et $t + dt$) : $dH_{GP} = C_p dT$

Si la capacité thermique à pression constante est constante sur l'intervalle de température étudié, la variation de l'enthalpie d'un gaz parfait est telle que $\Delta H_{GP} = C_p \Delta T$.

Relation de Mayer : $C_p = C_v + nR$ On remarque que $C_p > C_v$.

Démo : $H_{GP} = U_{GP} + nRT \Rightarrow \frac{dH_{GP}}{dT} = \frac{dU_{GP}}{dT} + nR$

On définit le **coefficient isentropique** $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$: $C_p = C_v + nR = \gamma C_v \Rightarrow C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$ et $C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

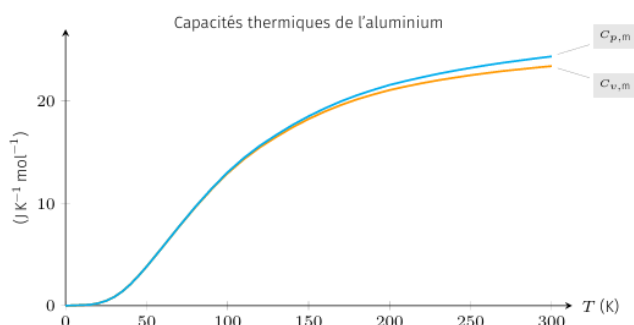
$$C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

4. Cas d'une phase condensée

Généralement, les phases condensées se déforment peu sous l'influence de la pression de sorte que les capacités thermiques varient essentiellement avec la température et très peu avec la pression (ou le volume).

Le volume d'une phase condensée est faible et quasi-constant. Son enthalpie est peu sensible aux variations de pression, en première approximation on pourra écrire : $\Delta H \approx \Delta U$.

Dans le cadre du modèle d'une phase indilatable et incompressible : $\Delta H \approx C \Delta T$ où C est la capacité thermique.



On constate que l'écart $C_{p,m} - C_{v,m}$ augmente avec la température, mais pour la plupart des solides l'écart relatif $(C_{p,m} - C_{v,m}) / C_{v,m}$ dépasse rarement 5% à température modérée. C'est la raison pour laquelle on adoptera souvent l'approximation des solides indéformables.

5. Transformation monobare d'un système macroscopiquement au repos

Système macroscopiquement au repos : $\Delta U = W^{nc,ext} + Q = W_p + W_u + Q$

Transformation monobare : $W_p = -P_{ext}(V_f - V_i)$ donc : $U_f - U_i = -(P_{ext}V_f - P_{ext}V_i) + W_u + Q$

Si le système est en équilibre mécanique avec l'extérieur à l'état initial et final : $P_i = P_f = P_{ext}$:

$$U_f + \underbrace{P_{ext}}_{P_f} V_f - U_i - \underbrace{P_{ext}}_{P_i} V_i = W_u + Q$$

$$\underbrace{(U_f + P_f V_f)}_{H_f} - \underbrace{(U_i + P_i V_i)}_{H_i} = W_u + Q$$

Lors d'une transformation monobare d'un système macroscopiquement au repos vérifiant $P_i = P_f = P_{ext}$:

$$\Delta H = W_u + Q$$

En l'absence de travail utile : on pourra calculer le transfert thermique directement à partir d'un bilan d'enthalpie : $Q = \Delta H$.

La **capacité thermique à pression constante** apparaît alors comme l'énergie thermique qu'il faut fournir à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin sous pression constante. Elle

permet de quantifier la possibilité qu'a ce corps d'absorber ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation monobare pendant laquelle sa température varie.

C'est le cas notamment des réactions chimiques s'effectuant sous pression atmosphérique et des changements d'états de corps pur sous pression et température constantes !

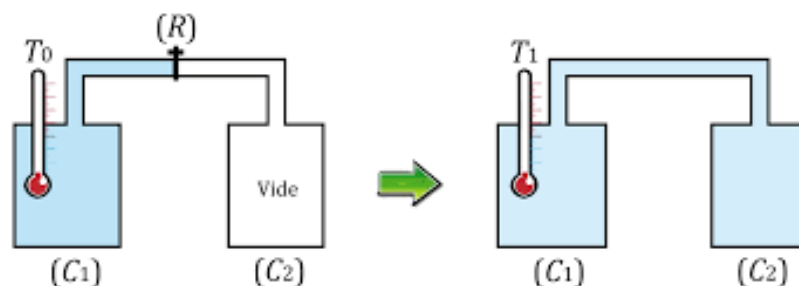
Bien sûr, tout ceci est aussi vrai pour une transformation réversible isobare.

VII. Etudes de transformations particulières

1. Détente de Joule Gay-Lussac

Dans la détente de Joule Gay-Lussac, un récipient C_1 de volume V_1 , contenant initialement le gaz à la température T_0 , est mis en communication à l'aide d'un robinet avec un autre récipient C_2 de volume V_2 . Le récipient C_2 est initialement vide. Les parois des deux récipients sont supposées rigides et parfaitement athermanes.

Après ouverture du robinet, le gaz diffuse dans tout l'espace offert et au bout de quelques instants, la pression du gaz se stabilise : l'équilibre thermodynamique est de nouveau atteint. On note T_1 la température du gaz dans ce nouvel état d'équilibre thermodynamique.



Système : { gaz + vide }

- Système macroscopiquement au repos : $\Delta U = W^{nc,ext} + Q$
- Système calorifugé : $Q = 0$
- $W_u = 0$ $W^{nc,ext} = W_p$ or Système rigide : $W_p = 0$

Pour une détente de Joule Gay-Lussac, $\Delta U = 0$

Dans le cas d'un gaz parfait : $\Delta T = 0$. T n'est pas définie pendant la transformation qui est irréversible, la transformation ne peut être qualifiée d'isotherme.

Dans le cas d'un gaz réel : $T_1 < T_0$

2. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

$$dU = C_v dT = -P dV \quad \frac{nR}{\gamma-1} dT = -\frac{nRT}{V} dV \quad \frac{dT}{T} + (\gamma-1) \frac{dV}{V} = 0$$

On intègre : $\ln T + (\gamma-1) \ln V = Cte$

Lois de Laplace : $TV^{\gamma-1} = Cte$ $PV^{\gamma} = Cte$ $P^{1-\gamma} T^{\gamma} = Cte$

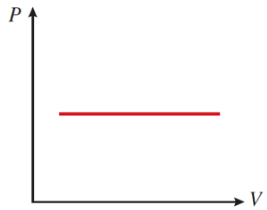
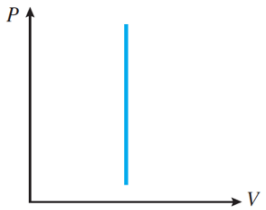
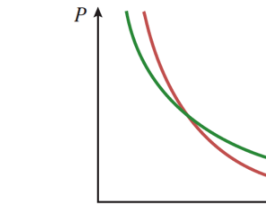
Elles permettent de relier les paramètres d'état (T et V ou P et V ou P et T) des états initiaux et finaux.

On choisit la loi de Laplace à utiliser en fonction du couple de variables avec lequel on travaille mais il suffit d'en connaître une, puisque $PV = nRT$ permet de retrouver les autres.

3. Transformations quasi-statiques d'un gaz parfait

On considère pour tout ce paragraphe n mol de gaz parfait macroscopiquement au repos, évoluant de façon quasi-statique voire réversible, avec uniquement des forces pressantes, avec γ constant – et donc C_v et C_p aussi.

	Isochore $V = Cte$	Mécaniquement réversible Isobare $P = Cte$	Réversible Adiabatique $PV^\gamma = Cte$	Réversible Isotherme $T = Cte$
ΔU	$nC_{Vm}(T_f - T_i) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_f - T_i)$			0
ΔH	$nC_{Pm}(T_f - T_i) = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}(T_f - T_i)$			0
W_p	0	$-P(V_f - V_i)$	ΔU	$-nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
Q	ΔU	$\Delta U - W_p = \Delta H$	0	$-W$

Transformation	ISOBARE	ISOCHORE	ISOTHERME (GP) ADIABATIQUE REVERSIBLE (GP)
Diagramme de Clapeyron			
Relation utile pour un Gaz Parfait	$\frac{V}{T} = constante$	$\frac{P}{T} = constante$	Isotherme : $PV = constante$ Adiab. réversible ¹ : $PV^\gamma = constante$

Applications

Application 1 : Etude d'un cycle

Un fluide décrit 1 cycle réversible ABCA :

- AB : détente isobare,
- BC : compression isochore
- CA transformation dont le chemin associé est 1 segment de droite dans $P(V)$.

- 1) Représenter ce cycle en coordonnées de Clapeyron $P(V)$.
- 2) Exprimer le travail des forces pressantes exercé sur le fluide pour chaque étape et pour l'ensemble du cycle en fonction de V_A , V_B , P_A , P_B et P_C .

Application 2 : Bilans d'énergie sur un gaz parfait

- 1) Déterminer le transfert thermique reçu par deux moles d'un gaz parfait subissant une compression isotherme, son volume diminuant de moitié.
- 2) On considère deux moles d'un gaz dans une enceinte fermée et indéformable, initialement à $T_1 = 20^\circ\text{C}$, et que l'on chauffe jusqu'à $T_2 = 100^\circ\text{C}$. La capacité thermique molaire à volume constant du gaz est $C_{V,m} = 21\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Exprimer le transfert thermique reçu par le gaz lors de cette transformation.

Application 3 : Bilan d'énergie sur une phase condensée

On met dans une bouteille dite « isotherme (Thermos[®]) » un volume $V_1 = 80\text{ cL}$ de thé (assimilé à de l'eau) à $T_1 = 90^\circ\text{C}$ et $V_2 = 20\text{ cL}$ d'eau liquide à $T_2 = 20^\circ\text{C}$. On souhaite déterminer la température finale T_F .

- 1) Comment peut-on qualifier la transformation ? En déduire que la variation de l'énergie interne est nulle.
- 2) En utilisant l'additivité de l'énergie interne, établir l'expression de la variation de l'énergie interne en fonction de V_1 , V_2 , T_1 , T_2 , T_F , et de la capacité thermique massique à volume constant de l'eau liquide.
- 3) En déduire l'expression de la température T_F . Faire l'application numérique

Application 4

On considère un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile de masse négligeable et de surface S , pouvant coulisser sans frottements. Les parois et le piston sont diathermanes. La température de l'extérieur T_{ext} est constante. On note P_{atm} la pression atmosphérique. Le système est le gaz contenu dans le cylindre. On veut déposer une masse m sur le piston. On envisage 2 façons de procéder.

1ère façon : On dépose très progressivement des petites masses dm les unes après les autres jusqu'à atteindre la masse totale souhaitée m .

2ème façon : On dépose en une seule fois la masse m .

Répondre aux questions suivantes pour chaque cas.

- 1) La transformation est-elle : Isochore ? Isobare ? Monotherme ? Monobare ? Réversible ou irréversible ? Isotherme ?
- 2) Exprimer les paramètres initiaux et finaux et effectuer un bilan énergétique.