Transferts d'énergie : premier principe de la thermodynamique

I. Transformation d'un système fermé

1. Définition

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

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 Invariance d'un paramètre externe ou interne

Paramètre extérieur fixé	**Pression extérieure uniforme et constante** **P_{ext} = Cte**	**Température extérieure uniforme et constante** **T_{ext} = Cte**	**Système isolé thermiquement (calorifugé)**
Nature de la transformation	**MONOBARE**	**MONOTHERME**	**ADIABATIQUE**
Conséquences	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 extérieure constante*	*Système en contact avec un thermostat*	*Parois athermanes, non conductrices*

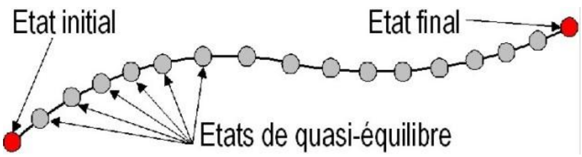
Paramètre d'état fixé	**Pression du système constante :** **P = Cte**	**Température du système constante :** **T = Cte**	**Volume du système constant :** **V = Cte**
Nature de la transformation	**ISOBARE**	**ISOTHERME**	**ISOCHORE**

2.2 Transformation quasi-statique

Considérons un système thermodynamique, initialement à l'équilibre. Il quitte cet état dès lors qu'il échange avec le milieu extérieur.

Une transformation est dite infinitésimale lorsque les états d'équilibre thermodynamique initial et final sont infiniment proches.

Une transformation est dite quasi-statique si, au cours de la transformation, tous les états intermédiaires du système thermodynamique sont des états définis, proches d'états d'équilibre.

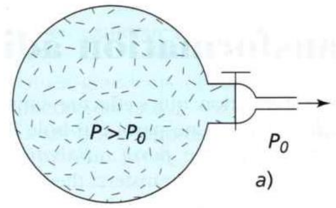


Pour que le système passe par une succession d'états de quasi-équilibre internes très proches les uns des autres, le déséquilibre des variables d'état, responsable de la transformation, doit être très progressif. Cela suppose donc que la transformation doit être **très lente** pour laisser au système 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.

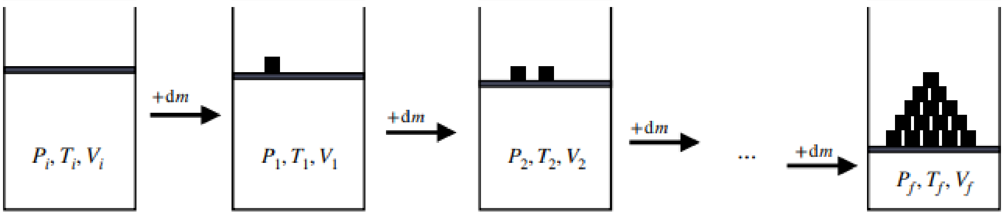
Les paramètres d'état du système restent à tout instant définis et varient continûment dans le temps.

Exemples :

- *On considère une enceinte rigide contenant un gaz sous une pression P supérieure à la pression extérieure P_0. Si on réalise une très légère fuite, suffisamment faible pour que la pression et la température du gaz contenu dans l'enceinte restent définies à tout instant, la détente est quasi-statique.*



- *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 renversable**, 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 équilibre avec le milieu extérieur à tout instant.

Lors d'une transformation réversible, le système est en équilibre avec le milieu extérieur tout au long de la transformation.

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 **monotherme réversible** est telle que $T = T_{ext}$ à chaque instant avec* T_{ext} *= cte, la transformation est donc **isotherme**. On peut faire les mêmes remarques avec le paramètre pression : **monobare et réversible = isobare***

Une transformation réelle est irréversible (non réversible).

Causes d'irréversibilité : frottements ; hétérogénéités de concentration, pression ou température

En pratique, une transformation **brutale, rapide est irréversible.**

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}

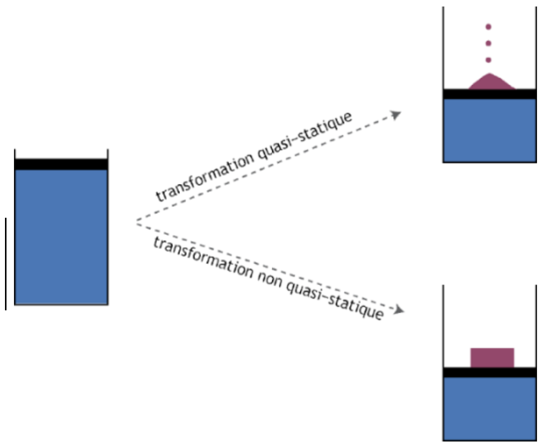
- *Le caillou a un volume constant : la transformation est isochore.*
- *La température du caillou évolue : la transformation n'est pas isotherme.*
- *La température du lac, qui constitue le milieu extérieur pour le caillou, reste constante : la transformation est monotherme.*
- *La température du caillou 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.*

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 constitué du gaz contenu dans le cylindre. On veut déposer une masse m sur le piston. On envisage 2 façons de procéder.

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

<u>2ème façon</u> : On dépose en une seule fois la masse m.



Dans les deux cas :

$T_i = T_f = T_{ext}$ $\qquad P_i = P_{atm}$ $\qquad P_f = P_{atm} + \dfrac{mg}{S}$

Répondre aux question suivants pour chaque cas.
La transformation est-elle :

Trans-formation	Monotherme	Isochore	Isobare	Monobare	Quasi-statique	Réversible	Isotherme
Cas 1							
Cas 2							

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

Une **fonction d'état** est une fonction des paramètres variables 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 :

$$\boldsymbol{\Delta X = X^e + X^c}$$

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 $\boldsymbol{X^e = 0}$.
- Si le système est **stationnaire**, $\Delta X = 0$.
- Lors d'un cycle : $\Delta X = 0$ car l'état initial et final sont identique.
- **Si le terme de création est nul $X^c = 0$, on dit que X est une grandeur conservative**

II. Énergie d'un système thermodynamique

1. Énergie 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 se décompose en 2 termes :

- L'énergie cinétique macroscopique E_c^{Macro}
- L'énergie cinétique microscopique E_c^{micro} : c'est l'énergie cinétique du système lorsque celui-ci est macroscopiquement au repos (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 associé à toutes les forces intérieures entre les particules microscopiques $E_{p,int}$.

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

2. Énergie interne

L'**énergie interne U** d'un système macroscopique 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 associée aux forces intérieures.

$U = E_c^{micro} + E_{p,int}$, fonction d'état extensive.

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

2.1 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 : $U = E_c^{micro}$.

Gaz parfait monoatomique (GPM) : $\boldsymbol{U = \frac{3}{2}nRT}$

Il est intéressant de remarquer que la **température apparaît comme un paramètre qui mesure de l'agitation moléculaire : on parle d'agitation thermique**.

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 (GPP) est telle que U >** $\boldsymbol{\frac{3}{2}nRT}$.

1ère loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait ne *dépend* que de la température.

L'influence de la température sur la variation de l'énergie interne est décrite la capacité thermique à volume constant C_v, en $J.K^{-1}$, par **définition** : $\boxed{C_v = \frac{dU}{dT}}$.

- *Capacité thermique molaire à volume constant :* $C_{Vm} = \frac{C_v}{n}$
- *Capacité thermique massique à volume constant :* $c_V = \frac{C_v}{m}$

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 $\Delta U = C_V \Delta T$.

Pour un gaz parfait **monoatomique** : $\Delta U = \frac{3}{2}nR\,\Delta T$ donc $C_V = \frac{3}{2}nR$ $C_{vm} = \frac{3}{2}R$

2.2 Énergie 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 constant, il n'est plus une variable d'état et l'énergie interne ne dépend (approximativement) que de la température.

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

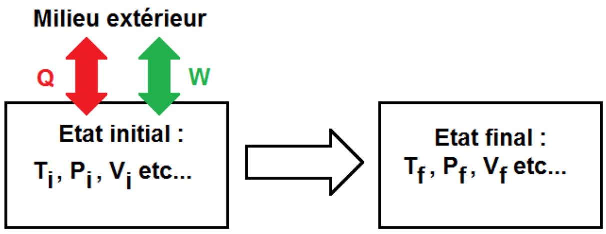
Exemple : $c_{eau} = 4.18$ kJ.kg^{-1}.K^{-1}

III. Transferts d'énergie lors d'une transformation

1. Modes de transfert d'énergie

Il existe deux modes d'échange d'énergie :

- **par travail W**
- **par transfert thermique Q (ou chaleur).**



2. Travail d'une force

2.1 Définition

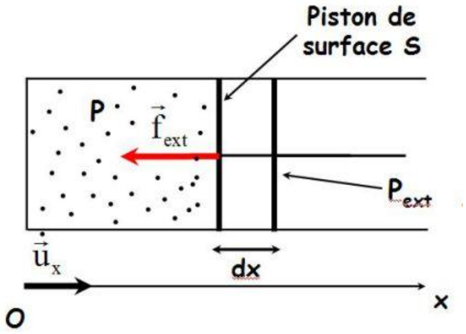
On définit le travail comme étant un transfert d'énergie résultant d'un déplacement macroscopique des points d'application d'une force.

Cette forme de transfert est donc 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.

2.2 Travail des forces pressantes

Le travail des forces de pression extérieure joue un rôle privilégié en thermodynamique : il s'échange au travers des parois du système qui se déplacent.

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 $x + \mathrm{d}x$.



Calculons le travail élémentaire lors du déplacement du piston entre x et $x + \mathrm{d}x$:

$$\delta W_p = \vec{F_p}.\vec{dl} = -P_{ext}S\vec{u_x}.dx\vec{u_x} = -P_{ext}Sdx$$

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

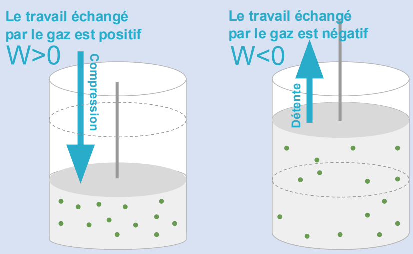
Cette expression se généralise au cas d'un fluide délimité par une surface quelconque subissant une pression extérieure uniforme.

Au cours d'une transformation finie entre un état initial et un état final : $W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P_{ext}dV$.

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, *a priori*, l'exprimer en fonction du volume pour l'intégrer.

<u>Cas d'une compression</u> : le volume diminue, $W_p > 0$, le système reçoit du travail de la part du milieu extérieur.

<u>Cas d'une détente</u> : le volume augmente, $W_p < 0$, le système fournit du travail au milieu extérieur.



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 :** $P_{ext} = P$ **donc** $W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P dV$*

- ***Si la transformation est aussi isobare :** $P = Cte$ **donc** $W_p = -P(V_f - V_i)$.*
- ***Si le fluide est un gaz parfait et que la transformation est en plus isotherme :***

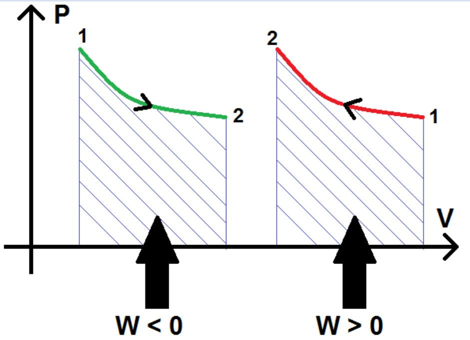
$$W_p = \int_{V_i}^{V_f} -P dV = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

2.3 Interprétation graphique pour une transformation mécaniquement réversible

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

Lors d'une détente : $W_{p,détente}$ = – aire sous la courbe

Lors d'une compression : $W_{p,compression}$ = + aire sous la courbe



Un fluide décrit un cycle réversible ABCA : AB : détente isobare, BC : compression isochore et CA transformation dont le chemin associé est un segment de droite dans P(V).

1) Représenter ce cycle en coordonnées de Clapeyron P(V). Le cycle est-il moteur ou récepteur ?
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 et P_C.

2.4 Travail utile

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

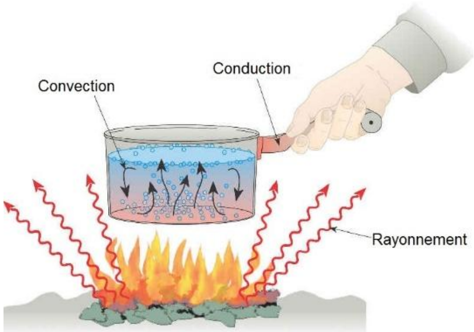
Exemple : travail électrique élémentaire au niveau d'un dipôle $\delta W_{élec} = u\, i\, dt$.

3. Transfert thermique ou chaleur

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.**

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.

- ***Convection*** : transfert thermique grâce à un mouvement macroscopique de fluide.

- ***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.

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, contraire de diathermanes)** ou lors d'une **transformation rapide**.*

Ne pas confondre adiabatique et isotherme ! *Les transformations adiabatique et isotherme sont deux transformations idéales 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. Exemple : Quand on comprime un gaz dans une enceinte calorifugée, la température augmente : $T \neq Cte$!*
- *Si la transformation est lente et que le système est en contact avec un thermostat, on choisira le modèle isotherme : $T = Cte$ et $Q \neq 0$.*

IV. Le 1er principe de la thermodynamique

1. Énoncé

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

2. Bilan énergétique

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

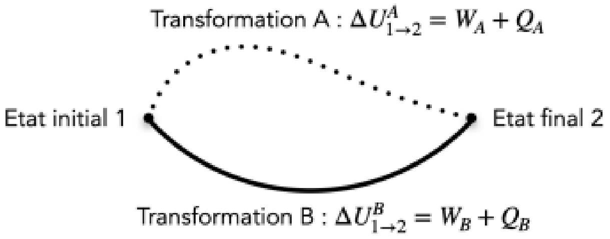
- $W^{nc,\,ext}$ est le travail des forces non conservatives extérieures, on différencie le travail des forces de pression **extérieures** et le travail utile : $W^{nc,\,ext} = W_p + W_u$
- Q est le **transfert** thermique.

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

Cas particulier IMPORTANT : Système macroscopiquement au repos

Si E_c^{Macro} = Cte et $E_{p,ext}$ = Cte alors ΔE = ΔU, le 1er principe s'écrit : **ΔU = $W^{nc,\,ext}$ + Q =** $W_p + W_u + Q$

W et Q dépendent du chemin suivi contrairement à ΔU.



On a $\Delta U^{A}_{1\to2} = U_2 - U_1 = \Delta U^{B}_{1\to2} = \Delta U_{1\to2}$, soit $W_A + Q_A = W_B + Q_B$ MAIS $W_A \neq W_B$ et $Q_A \neq Q_B$

Cas particulier : 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, ΔU = Q.

*La **capacité thermique à volume constant** 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).*

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

3.1 Définition

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

Unité : Joule

3.2 Cas du gaz parfait

H = U + nRT et pour un gaz parfait monoatomique : $H = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}\,nRT$

Rappel : U ne dépend que de T pour un gaz parfait (1ère loi de Joule).

2ère loi de Joule : l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

L'influence de la température sur la variation de l'enthalpie est décrite la capacité thermique à pression constante C_p, en $\mathrm{J.K^{-1}}$. par **définition** : $\boxed{C_P = \frac{dH}{dT}}$.

- *Capacité thermique molaire à volume constant :* $C_{pm} = \frac{C_p}{n}$
- *Capacité thermique massique à volume constant :* $c_p = \frac{C_p}{m}$

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

Pour un gaz parfait **monoatomique** : $\Delta H = \frac{5}{2} nR\Delta T$ donc $C_p = \frac{5}{2} nR$ $C_{pm} = \frac{5}{2} R$

On remarque que $C_p > C_v$, on pose le coefficient $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$ puis à partir de la définition de l'enthalpie, de la loi des gaz parfait des définitions de C_V et C_P, on peut démontrer que :

Relation de Mayer : $C_p = C_v + nR$ puis $\boldsymbol{C_v = \dfrac{nR}{\gamma - 1}}$ et $\boldsymbol{C_p = \dfrac{\gamma nR}{\gamma - 1}}$

3.3 Cas d'une phase condensée

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.

3.4 Transformation monobare d'un système macroscopiquement au repos

Pour un système macroscopiquement au repos lors d'une transformation monobare, réécrire le premier principe avec l'enthalpie ΔH au lieu de $\Delta U = W^{nc,\,ext} + Q = W_p + W_u + Q$

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.

3.5 Bilan d'énergie lors d'un changement d'état

On appelle **chaleur latente** ou **enthalpie massique de changement d'état** à la température T, $\Delta_{1\to 2} h(T)$, **la variation d'enthalpie lors du changement d'état 1→2** d'un kg de corps pur à la température T :

$$\Delta H_{1\to 2} = m\, \Delta_{1\to 2} h(T)$$

Exemple : pour l'eau $\Delta_{fusion} h(273K)$ = 334 kJ.kg-1, il faut donc fournir thermiquement 334 kJ d'énergie pour faire fondre 1kg de glace sous pression constante.

4. Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

On montrera dans le chapitre suivant que lors d'une telle transformation, il existe trois relations permettant de relier les paramètres d'état P, V et T en plus de PV=nRT :

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.

Ces relations seront démontrées dans le chapitre suivant…