

CHAPITRE 2 : Energie échangée par un système au cours d'une transformation

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'échange 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.

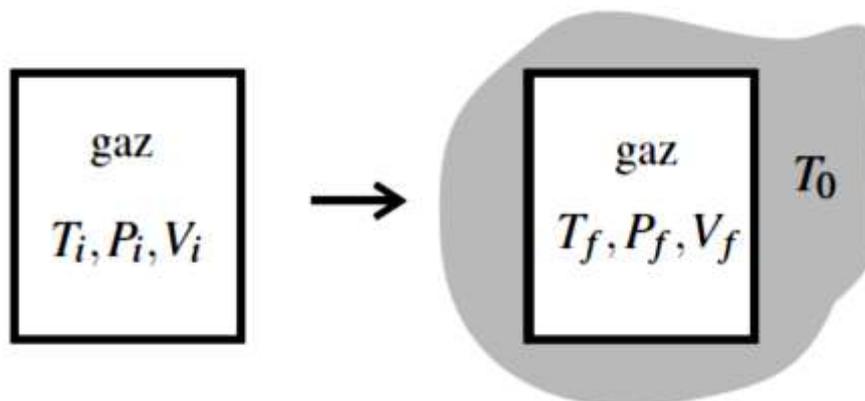
1.2. Différents types de transformations

1.2.1. 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 : $V_i = V = V_f$.

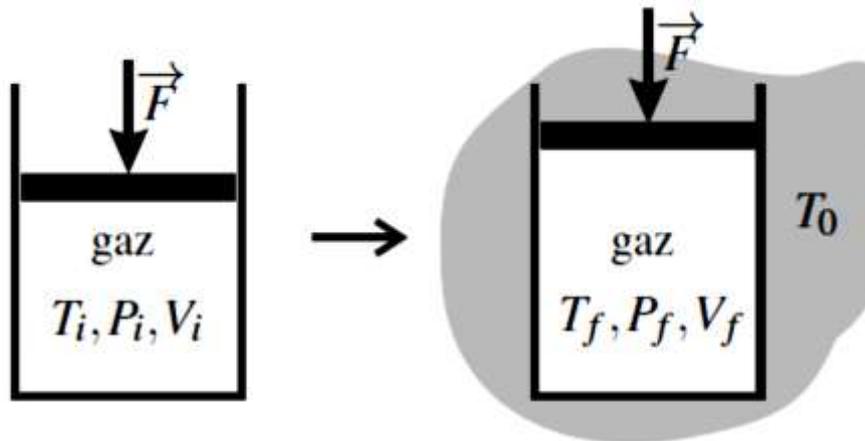
Un système enfermé dans un récipient rigide indéformable subit des transformations obligatoirement isochores. Lorsque la transformation est isochore, on connaît à priori le volume dans l'état final.



1.2.2. 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 : $P_i = P = P_f$.



1.2.3. Transformation monobare

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

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

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

1.2.4. Transformation isotherme

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

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

1.2.5. Transformation monotherme

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

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



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

1.2.6. Transformation réversible

Une transformation pour un système thermodynamique est dite réversible si l'évolution se fait en passant par une suite continue d'états d'équilibre infiniment proches aussi bien pour le système étudié que pour le milieu extérieur.

Si la transformation est réversible, les grandeurs physiques caractérisant l'état du système varient continument entre l'état initial et l'état final. Par ailleurs, si la transformation est réversible, il est possible en partant de l'état final d'inverser le sens des grandeurs physiques pour revenir de ce fait au même état initial en passant par les mêmes états d'équilibre intermédiaires. Une transformation réversible est donc une transformation renversable dans le temps. La réciproque est également vraie : une transformation renversable dans le temps est réversible.

1.2.7. Transformation irréversible

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

Les principales causes d'irréversibilité des processus est la présence, au sein des systèmes de forces de frottement (frottement solide ou visqueux, la plasticité, l'effet joule, etc) lesquelles dissipent de l'énergie non compensée.

1.2.8. Transformation quasi-statique

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

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

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

Exemple : la température d'un récipient contenant de l'eau chaude et laissé à température ambiante évolue lentement jusqu'à l'équilibre. Une telle évolution peut être considérée comme quasi-statique mais elle n'est pas réversible.

1.2.9. Transformation mécaniquement réversible

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

$$P = P_{ext}$$

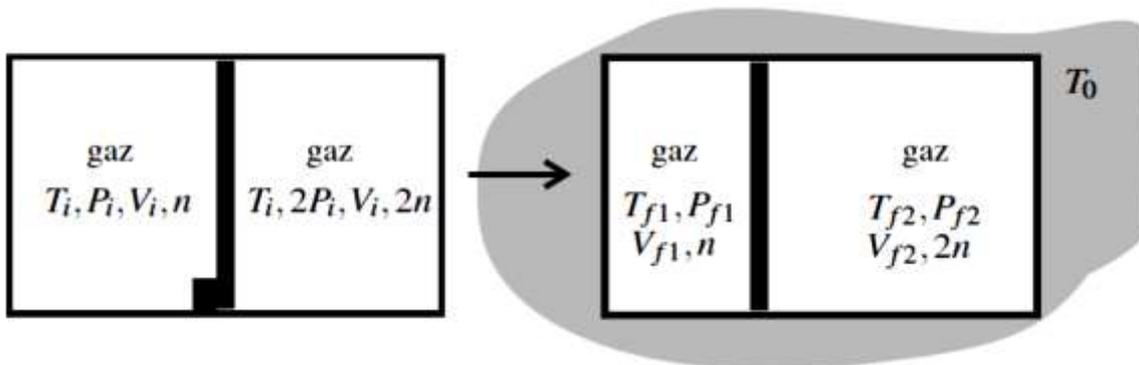
Il est évident qu'une transformation réversible est en particulier **mécaniquement réversible**.

1.2.10. Transformation cyclique

Une transformation pour un système thermodynamique est dite **cyclique** si après une (ou plusieurs) transformation(s), l'état final est identique à l'état initial.

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 suivante. 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 : $P_{f1} = P_{f2}$.

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

L'équation d'état des gaz parfaits donne : $P_{f1}V_{f1} = nRT_{f1}$ et $P_{f2}V_{f2} = 2nRT_{f2}$. Etant 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 à 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, les transformations de Σ_1 et Σ_2 sont monothermes.

2. Travail des forces de pression

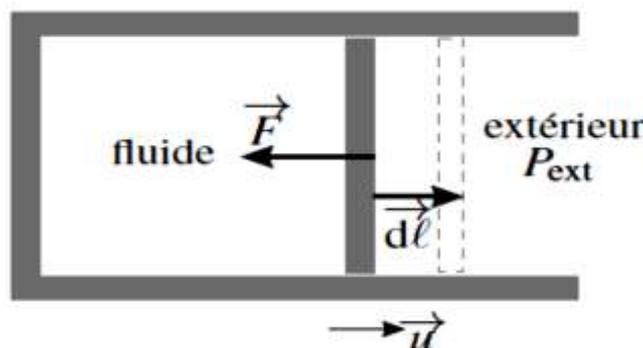
Au cours d'une transformation, un système échange généralement de l'énergie avec l'extérieur. D'une manière générale, les échanges d'énergie d'un système sont toujours exprimés en valeur algébrique : ils sont positifs lorsque le système choisi reçoit de l'énergie et négatifs lorsqu'il en cède.

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 de ces forces.

2.1. Expression générale du travail de la pression extérieure

2.1.1. Travail élémentaire des forces de pression dans le déplacement d'un piston

Un gaz sous la pression P est contenu dans un récipient cylindrique fermé par un piston de section S mobile sans frottement. Ce piston est soumis à la pression extérieure P_{ext} .





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

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

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. Pour un déplacement élémentaire du piston $\vec{d\ell} = d\ell \vec{u}$, le travail élémentaire de cette force s'écrit :

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

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 . Ainsi :

$$\boxed{\delta W = -P_{ext}Sdx = -P_{ext}dV}$$

- ✓ dV = variation de volume algébrique du gaz en m^3
- ✓ P_{ext} = Pression en Pa
- ✓ δW en J

Algébriquement :

- ✓ lors d'une compression V diminue, dV est négatif : **Le gaz reçoit effectivement du travail.**
- ✓ lors d'une détente, V augmente, dV est positive et $\delta W < 0$: **Le gaz fournit effectivement du travail.**

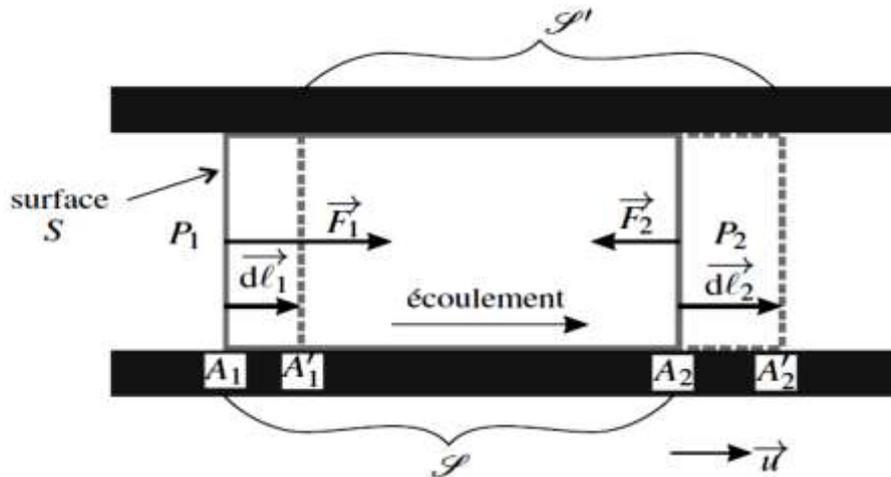
2.1.2. Travail des forces de pression reçu par un système dans une transformation

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 :

$$W = \int_i^f \delta W \Rightarrow \boxed{W = - \int_i^f P_{ext} dV}$$

2.2. Cas particulier d'un fluide en écoulement

Lorsque la condition d'application de la formule $\delta W = -P_{ext}dV$ 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.



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 comprise entre les sections A_1 et A_2 de la conduite à l'instant t . A l'instant $t' = t + dt$ le système Σ (donc le même fluide) est contenu dans la surface comprise entre les sections A'_1 et A'_2 . On appelle $\vec{d\ell}_1 = \overrightarrow{A_1A'_1}$ et $\vec{d\ell}_2 = \overrightarrow{A_2A'_2}$ les déplacements élémentaires entre t et $t + dt$ des sections délimitant le système.

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 d'écoulement. Elle fournit dans le déplacement considéré le travail :

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

où dV_1 est le volume compris entre les sections A_1 et A'_1 , volume balayée 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 : $\vec{F}_2 = -P_2 S \vec{u}$ où \vec{u} est le vecteur unitaire dans le sens d'écoulement. Elle fournit dans le déplacement considéré le travail :

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

où dV_2 est le volume compris entre les sections A_2 et A'_2 , volume balayée 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 :

$$\boxed{\delta W = P_1 dV_1 - P_2 dV_2}$$

On ne peut pas appliquer la formule $\delta W = -P_{ext} dV$ 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 $P_1 = P_2 = P_{ext}$, on aurait $\delta W = P_{ext}(dV_2 - dV_1) = -P_{ext}dV$ et on retrouverait la formule $\delta W = -P_{ext}dV$.

2.3. Travail des forces de pression dans deux cas particuliers

On suppose que la pression P_{ext} appliquée par l'extérieur sur le système est uniforme (identique sur toute la surface du système).

2.3.1. Cas d'une transformation isochore

Une transformation isochore est une transformation à volume constant :

$$V = cte \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0 \Rightarrow W = 0$$

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

2.3.2. Cas d'une transformation monobare

Dans le cas d'une transformation monobare, $P_{ext} = P_0$ où P_0 est une constante. Le travail élémentaire des forces de pression s'écrit alors : $\delta W = -P_{ext}dV = -P_0dV$. 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 au cours d'une transformation monobare est :

$$W = \int_i^f \delta W = \int_i^f -P_0 dV = -P_0 \int_i^f dV = -P_0(V_f - V_i) \Rightarrow W = -P_0(V_f - V_i) = -P_0\Delta V$$

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

2.3.3. Cas d'une transformation isobare

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

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

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

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

2.4.1. Expression du travail

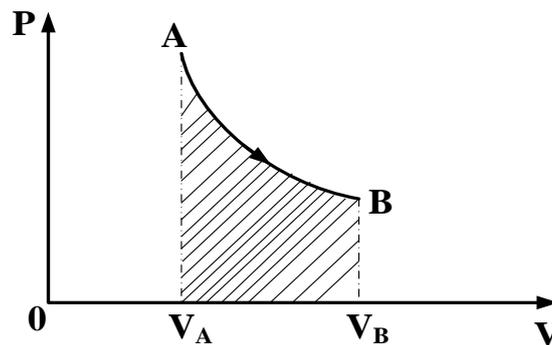
Dans le cas d'une transformation mécaniquement réversible le travail des forces de pression s'exerçant sur le système s'écrit :

$$W = - \int_i^f P dV$$

où P est la pression dans le système.

2.4.2. Interprétation géométrique

En coordonnées de Clapeyron, l'état initial A et l'état final B peuvent être représentés par deux points de coordonnées respectives (P_A, V_A) et (P_B, V_B) :



$$\int_{V_A}^{V_B} P dV = \text{mesure de l'aire de la partie hachurée}$$

✓ Si $V_A > V_B$: l'évolution est une compression

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV > 0$$

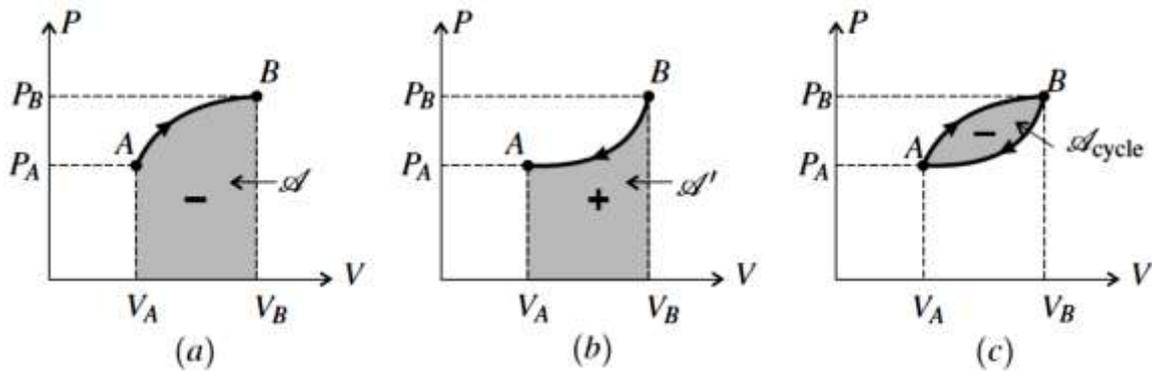
✓ Si $V_A < V_B$: l'évolution est une détente

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV < 0$$

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

2.4.3. Travail reçu par le système au cours d'une évolution cyclique

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



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

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

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

Pour l'ensemble du cycle :

$$W_{cycle} < 0$$

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 des aiguilles d'une montre dans le diagramme de Clapeyron. Dans ce cas le système fournit du travail. Un tel cycle est appelé **cycle moteur**.
- ✓ 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 : $|W_{cycle}| = \mathcal{A}_{cycle}$.

2.4.4. Exemples de calculs pour un échantillon de gaz parfait

• Transformation isotherme mécaniquement réversible

Une évolution isotherme est une évolution à température constante ($T = cte$). La pression et le volume dans l'état i (état initial) et dans l'état f (état final) sont liés par la loi de Boyle-Mariotte :

$$PV = cte \Rightarrow P_f V_f = P_i V_i$$

Si l'évolution est isotherme et quasi-statique

$$PV = P_f V_f = P_i V_i$$

$$\delta W = -PdV$$

Dans le cas d'un gaz parfait

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

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

• 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 s'accompagne naturellement d'une diminution de pression, l'exposant k est positif.

La pression P au cours de la transformation vérifie donc :

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

Le travail reçu par le système s'écrit ainsi :

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

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

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.

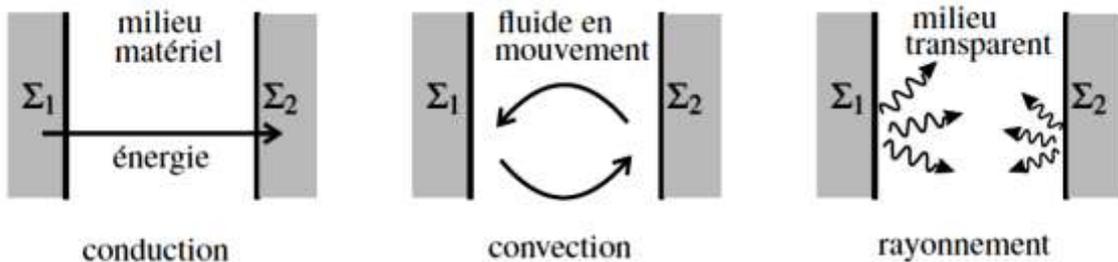
3.2. Les trois modes de transfert thermique

IL existe trois modes de transfert thermique schématisés sur la figure suivante :

- **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.

- **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**.
- **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**.



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

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

3.3. Transformation adiabatique

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

Ainsi par exemple, **si les parois d'un système thermodynamique sont imperméables à tout transfert thermique, la transformation est adiabatique**. On parle alors de **système calorifugé**.

Dans le cas contraire si les parois du système sont parfaitement perméables au transfert thermique, on parle de parois diathermes ou diathermanes.



Une transformation rapide peut être considérée comme adiabatique.

Remarque : dans 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.

3.4. Notion de thermostat

3.4.1. 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) ou encore un thermostat est une source de chaleur dont la température reste constante (quelque soit la quantité de chaleur prélevée au thermostat pour la fournir au système, la température du thermostat n'est jamais affectée).

3.4.2. Intérêt pratique de la notion de thermostat

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.

3.5. Retour sur la transformation monotherme

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

3.6. Choix d'un modèle : adiabatique ou isotherme ?

- 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.