Chapitre 2 : Énergie échangée par un système au cours d'une transformation

1. Transformation thermodynamique

1.1. Définition

Soit un système thermodynamique <u>fermé</u> Σ (donc n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur).

On appelle transformation thermodynamique toute évolution d'un système thermodynamique entre un état d'équilibre initial (E.I) et un état d'équilibre final (E.F) suite à l'évolution de conditions extérieures.

Par la suite, on indiquera i ou f les grandeurs l'état initial ou final.

1.2. Cas particuliers

Il existe différentes natures de transformation thermodynamique suivant le comportement de certaines variables d'état du système. On parle de :

- transformation isochore si le volume du système est défini à tout instant et reste constant
- transformation isotherme si la température du système est définie à tout instant et reste constante
- transformation monotherme si le milieu extérieur avec lequel le système échange de l'énergie garde une température constante
- transformation isobare si la pression du système est définie à tout instant et reste constante
- transformation monobare si la pression exercée par le milieu extérieur sur les parois mobiles du système est constante

Exemples :
- l'air contenu dans une voiture (vitres fermées) laissée au soleil toute l'après-midi subit une transformation isochore ($V_i = V_f$).
- le refroidissement d'un caillou chauffé jeté dans un lac est une transformation monotherme (la température de l'eau du lac n'est pas modifiée par le caillou) ; on ne peut pas parler de transformation isotherme puisque la température du caillou évolue
- une réaction chimique ayant lieu dans un bécher est une transformation monobare (la pression du milieu extérieur en contact avec la solution reste constante égale à la pression atmosphérique).

2. Transferts énergétiques pour les systèmes non isolés

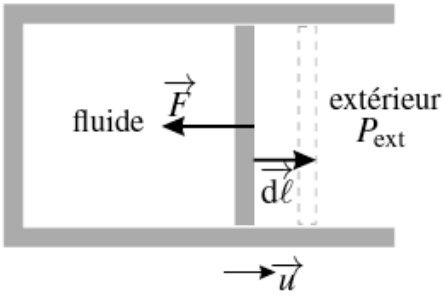
Il existe deux types de transfert énergétiques entre un système thermodynamique et le milieu extérieur :
- les transferts thermiques notés Q
- le travail de forces extérieures notés W

Les échanges d'énergie sont définis comme l'énergie reçue (sous forme de transfert thermique ou de travail mécanique) par le système. Ainsi, Q et W sont des grandeurs algébriques dont le signe du sens des échanges.

- $Q>0$ ou $W>0$: énergie reçue par le système
- $Q<0$ ou $W<0$: énergie cédée par le système au milieu extérieur

2.1. Travail des forces de pression

On considère tout d'abord le cas d'un fluide contenu dans un cylindre indéformable fermé par un piston mobile de surface S.



On prend pour système thermodynamique d'étude l'ensemble {fluide-piston}. On souhaite exprimer le travail élémentaire δW des forces de pression sur le système pour un déplacement élémentaire $\vec{dl}$ du piston. On sait que la pression extérieure exerce une force sur le piston d'expression :

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

Il s'ensuit un travail élémentaire :

$$\delta W = \vec{F}.\vec{dl} = -P_{ext} S dl = -P_{ext} dV$$

où $dV = Sdl$ représente la variation de volume élémentaire du système.

On admet que le résultat précédent peut être généralisé à n'importe quel système thermodynamique. Ainsi, pour tout système évoluant entre un état initial (E.I) et un état final (E.F), le travail des forces de pression a pour expression

$$W = -\int_{E.I}^{E.F} P_{ext}\, dV$$

On peut remarquer deux cas de transformations pour lesquelles le calcul de ce travail est facilité :

- pour une transformation isochore, le volume ne variant pas, on a $dV = 0$ soit

$$W = 0$$

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

- pour une transformation monobare, on a $P_{ext} = P_0 = Cte$ soit

$$W = -\int_{E.I}^{E.F} P_{ext}\, dV = -\int_{E.I}^{E.F} P_0\, dV = -P_0 \int_{E.I}^{E.F} dV = P_0\left(V_i - V_f\right) = -P_0 \Delta V$$

2.2. Transformations monobare, isobare, mécaniquement réversible

On revient sur les notions de transformations isobare et monobare.

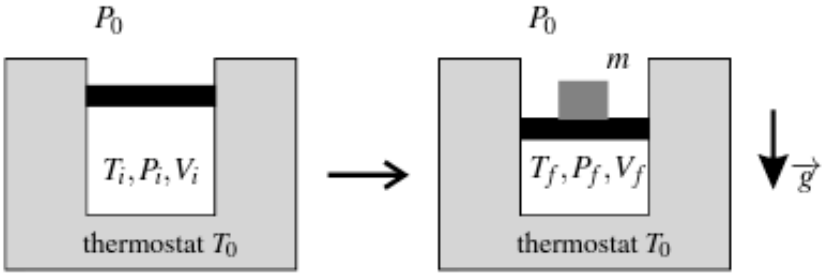
- Une transformation mécaniquement réversible (ou quasi-statique) est une transformation pour laquelle la pression du système est définie à chaque instant et pour laquelle on observe à tout instant un équilibre mécanique.
  Une transformation mécaniquement réversible est par définition lente (d'où le terme quasi-statique) afin que l'équilibre mécanique puisse s'établir à chaque instant.
  On peut ainsi écrire :

$$P(t) = P_{ext}(t)$$

  la pression imposée par le milieu extérieur n'étant pas forcément constante.
  Dans ce cas, le travail mécanique des forces de pression peut s'écrire :

$$W = -\int_{E.I}^{E.F} P_{ext}\, dV = -\int_{E.I}^{E.F} P\, dV$$

  Dans le pratique, ceci signifie que le piston ou la membrane mobile glisse sans frotter et que la pression est la même à chaque instant de part et autre de la membrane.
- Une transformation monobare est une transformation pour laquelle le système est en contact mécanique avec le milieu extérieur qui lui impose une pression constante $P_{ext} = P_0$.
  La pression du système n'est quant à elle pas forcément égale à tout instant à la pression extérieur ($P(t) \neq P_0$) et peut même ne pas être bien définie (dans le cas d'une transformation brutale).
  Exemple : un gaz contenu dans un récipient fermé par un piston mobile de masse très faible, pouvant glisser sans frottement, sur lequel on pose une masse m.



  Le piston descend brutalement (ce n'est donc pas une transformation mécaniquement réversible) puis oscille avant de se stabiliser. La pression agissant sur le piston est alors constante.
- Dans le cas d'une transformation isobare, la pression du système reste constante. En pratique, il s'agira souvent d'une transformation monobare mécaniquement réversible.

On retiendra : (monobare) + (mécaniquement réversible) = (isobare)

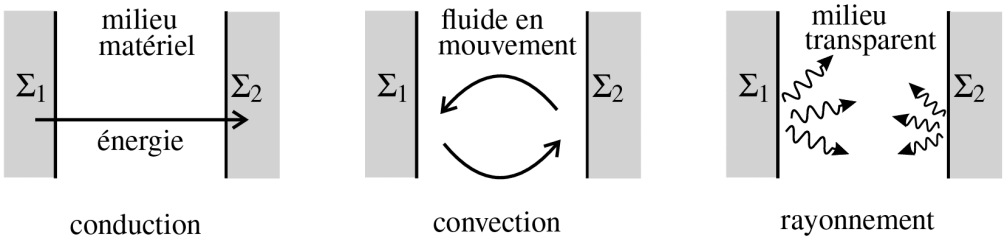
2.3. Transferts thermiques

On appelle transferts thermiques un échange d'énergie entre un système thermodynamique et le milieu extérieur sans intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle macroscopique. On observe un transfert thermique dès lors que le système et le milieu extérieur ont des températures différentes.

Bien que ce transfert s'effectue à l'échelle microscopique, ses conséquences ne sont perceptibles qu'à l'échelle macroscopique : variation de température, changement d'état...

Il existe trois modes de transferts thermiques entre deux systèmes de températures différentes :

- La conduction : c'est le mode de transfert lorsque les systèmes sont séparés par une paroi solide. Le transfert d'énergie résulte des collisions entre les particules de chaque système et celles de la paroi. Quelle que soit la nature du système considéré (solide, liquide ou gaz), les particules sont animées d'un mouvement d'agitation thermique. L'énergie cinétique des particules constitutives du système « chaud » est plus élevée que celle des particules du système « froid ». Ainsi, lors des chocs, les premières cèdent de l'énergie aux particules de paroi tandis que les secondes reçoivent de l'énergie de la paroi.
- La convection : ce mode de transfert nécessite un fluide en mouvement. Le fluide passe d'un système à un autre, recevant de l'énergie du système chaud et cédant de l'énergie au système froid.
- Le rayonnement thermique : ce mode de transfert met en jeu des ondes électromagnétiques émises par les particules des systèmes suite à l'agitation thermique. Les photons émis par l'un des deux systèmes sont alors partiellement absorbés par l'autre. Il y a ainsi transfert d'énergie entre les deux systèmes mais, du fait que le système chaud émet plus de photons que le système froid, il y a globalement un transfert d'énergie du système chaud vers le système froid.

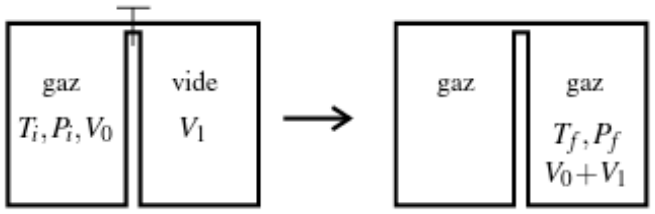


Une transformation sera dite adiabatique si et seulement si la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur par transferts thermiques est nulle : $Q = 0$.

Remarque : attention à ne pas confondre adiabatique et isotherme ; ce n'est pas parce qu'aucune énergie n'est échangée par transferts thermiques avec le milieu extérieur que la température du système reste constante.

Dans la pratique, une transformation adiabatique peut être réalisée en isolant le système du milieu extérieur dans un contenant dont les parois jouant le rôle d'isolant thermique ; on parle alors de parois calorifugées.

exemple : la détente de Joule Gay-Lussac correspond à l'expérience suivante ; un récipient aux parois calorifugées est composé de deux parties communiquant par un robinet. Initialement, seule la partie de gauche est occupée par le gaz, la partie droite étant vide. On ouvre le robinet et progressivement le gaz occupe l'ensemble du récipient. On attend que l'équilibre thermodynamique se fasse.



Les parois étant calorifugées, l'énergie échangée par transferts thermiques est nulle : $Q = 0$.

2.4. Transformations monotherme et isotherme - Notion de thermostat

On appelle thermostat un système de grande taille de capacité thermique très élevée par rapport au système étudié et à l'équilibre thermique. Les échanges thermiques entre le système et le thermostat n'auront quasiment aucune influence sur la température du thermostat.

On peut ainsi donner une nouvelle définition d'une transformation monotherme :

Une transformation est monotherme si et seulement si les échanges d'énergie par transferts thermiques se font avec un et un seul thermostat.

On se pose alors la question de la réalisation pratique d'une transformation isotherme. La température du système devant rester constante, ce dernier doit être mis en contact avec un thermostat avec lequel les échanges thermiques soient faciles. Pour cela, il est nécessaire que :
- les parois soient diathermanes c'est-à-dire perméables à la chaleur
- l'évolution du système soit suffisamment lente

2.5. Modélisation d'une transformation réelle par une transformation isotherme ou adiabatique

Les transformations adiabatiques et isothermes sont deux transformations idéales aux caractéristiques diamétralement opposées. De ce fait, une transformation réelle pourra se rapprocher de l'une ou de l'autre de ces deux transformations limites. Afin de choisir la bonne modélisation, on pourra retenir :

- si la transformation est rapide ou si les parois délimitant le système sont très épaisses, on pourra effectuer une modélisation adiabatique.
- si la transformation est lente et que le système est en contact avec un thermostat, on pourra retenir une modélisation isotherme.