

Transferts d'énergie

On s'intéresse aux échanges d'énergies de type Travail - Chaleur

(fin 19^e: machines à vapeur)

I Définitions

def système

Ce qui est étudié

def extérieur

Tout sauf le système (le système lui)

def système fermé

Pas d'échange de matière avec l'extérieur

def système isolé

Pas d'échange de chaleur avec l'extérieur

def système ouvert

Échanges possibles de - matière
- énergie

II Divers types de transformation

[poly: II entier]

II Thermodynamique : « Les différents types de transformation »

Toute transformation (ou processus, ou évolution) d'un système est un phénomène physique ou chimique qui entraîne la variation d'au moins une variable d'état du système.

L'état initial (E.I) et l'état final (E.F) sont des états d'équilibre \Rightarrow Les variables d'états sont définies et constantes.

A) Transformation brutale et transformation infiniment lente :

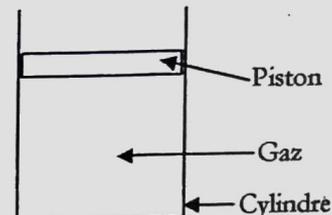
Nous présentons ces deux types de transformation sur un exemple :

On considère un gaz confiné à l'intérieur d'un cylindre fermé par un piston mobile.

On souhaite faire subir à ce gaz une compression.

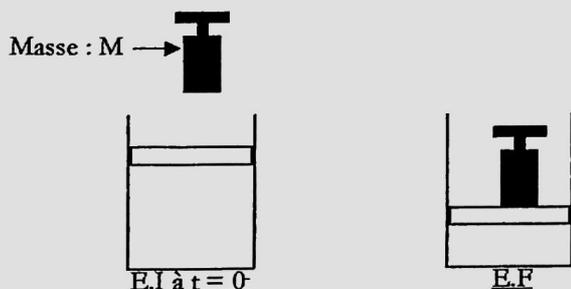
On envisage les deux modes opératoires suivants :

« Transformation brutale » et « Transformation infiniment lente ».



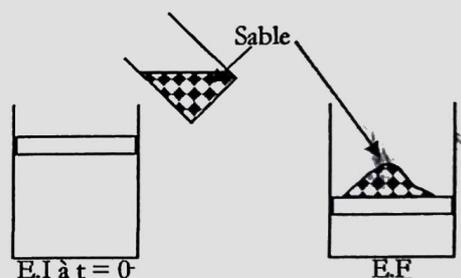
Transformation brutale :

À $t = 0$, on lâche un objet de masse M sur le piston. Ce dernier oscille avant de se stabiliser dans une nouvelle position d'équilibre plus basse que sa position initiale.



Transformation infiniment lente :

À partir de $t = 0$, on dépose délicatement sur la surface extérieure du piston un « grain de sable ». On renouvelle l'opération jusqu'à ce que le piston atteigne la même position d'équilibre que lors de la transformation brutale.

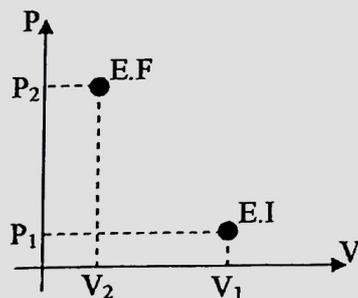


ANALYSE

Transformation brutale :

Lors de l'oscillation du piston, le gaz n'est pas dans un état d'équilibre. Entre l'E.I et l'E.F, on ne peut pas définir les paramètres d'états P , V et T car ceux-ci ne sont définis uniquement dans un état d'équilibre.

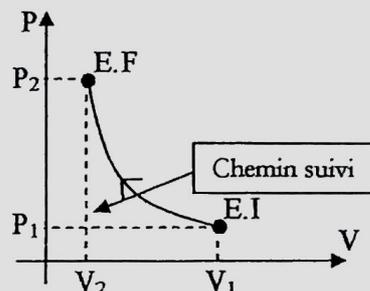
Dans le cas d'une transformation brutale, il n'est pas possible de fournir un diagramme représentant l'évolution $P = f(V)$ pour le gaz car les variables d'états ne sont pas définies au cours de la transformation. On obtient simplement :



Transformation infiniment lente :

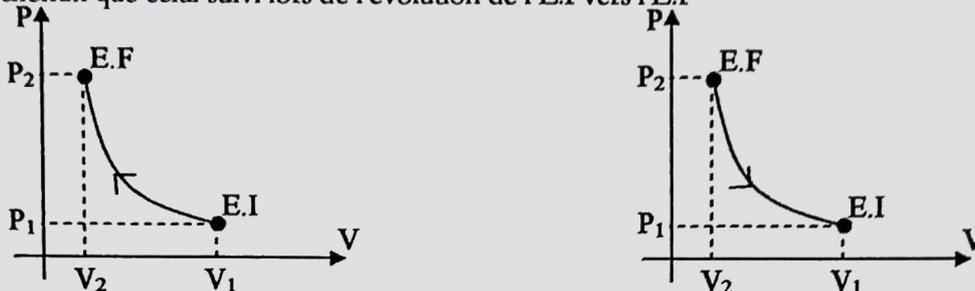
À chaque dépôt d'un grain de sable, le fluide se trouve en équilibre thermodynamique : ces paramètres d'états (P , V et T) sont parfaitement définis et mesurables pour chaque état intermédiaire.

Une transformation infiniment lente, aussi appelée transformation quasi-statique (Q.S) est une évolution entre un E.I et un E.F par une infinité d'états d'équilibre. Les variables d'états sont à tout instant pendant la transformation définies. Il est possible de représenter cette transformation par une fonction continue, par exemple $P = f(V)$: On peut visualiser le « chemin » suivi lors de l'évolution du fluide.



B) Transformation réversible et transformation irréversible :

Une transformation est dite réversible (ou renversible) lorsque le retour de l'état final à l'état initial peut se faire par le même chemin que celui suivi lors de l'évolution de l'E.I vers l'E.F



Il en découle immédiatement, si nous parlons de chemin suivi, que celui-ci existe et que par conséquent, une transformation réversible est au moins infiniment lente (Q.S). Comme on peut le soupçonner, il faut des conditions supplémentaires pour qu'une transformation infiniment lente soit réversible.

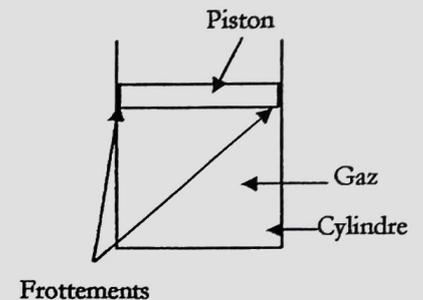
Réversible \Rightarrow Infiniment lente

Infiniment lente \nrightarrow Réversible

Approche par un exemple du caractère irréversible d'une transformation :

Comme précédemment, on envisage le mouvement infiniment lent du piston dans le cylindre mais on admet ici l'existence de frottements entre le piston et le cylindre. On considère que l'énergie dissipée par ces frottements est entièrement transmise au fluide et on exclut tout autre transfert de chaleur vers le fluide.

- Lors de la descente du piston (le volume passant de V_1 à V_2), le fluide reçoit donc, de par la présence des frottements, une quantité d'énergie.
- Lors de la remontée du piston (le volume passant de V_2 à V_1), le fluide reçoit à nouveau de l'énergie à cause de ces mêmes frottements.



\Rightarrow A l'issue d'un cycle (une descente puis une montée), le gaz ne se retrouve pas dans le même état d'équilibre : La présence de frottements cause l'irréversibilité de cette transformation quasi-statique.

Les frottements, s'ils sont souvent à l'origine de l'irréversibilité d'une évolution, n'en sont pas la seule cause possible.

D'une façon générale les causes d'irréversibilité sont :

- Présence de frottements.
- Le mélange (ou mixage) qui entraîne la diffusion.
- Une réaction chimique ou une évolution spontanée.
- Un transfert thermique entre deux corps à des températures différentes.

Si une transformation Q.S s'effectue sans frottements on lui attribue le qualificatif supplémentaire de **mécaniquement réversible (M.R)** \Rightarrow On parle alors de transformation quasi statique et mécaniquement réversible (Q.S et M.R).

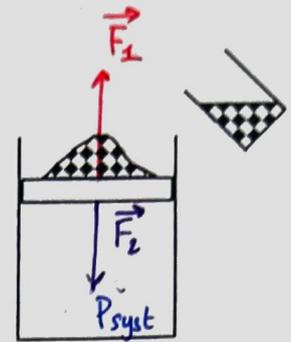
Réversible \Leftrightarrow Q.S et M.R

Caractéristique d'une évolution QS et MR :

On envisage la descente infiniment lente (Q.S) du piston dans le cylindre en **l'absence de frottement (M.R)**.

A chaque fois que nous rencontrerons ce dispositif, nous considérerons que la masse du piston est nulle : $m_{\text{Piston}} = 0 \text{ kg}$.

Le caractère Q.S de cette transformation implique que la pression du gaz est définie à chaque instant, nous la notons P_{sys} .
 Le gaz exerce donc sur la face intérieure du piston une force pressante F_1 verticale, vers le haut et telle que : $F_1 = P_{\text{sys}} \cdot S$ où S désigne la surface du piston.



L'atmosphère entourant le dispositif ainsi que les « grains de sable » déposés sur le piston impliquent l'existence sur la face extérieure du piston d'une force pressante F_2 verticale, vers le bas et telle que :

Cette force F_2 est équivalente à une pression extérieure P_{ext} exercée sur la face extérieure du piston telle que $P_{\text{ext}} = \frac{F_2}{S} \Leftrightarrow F_2 = P_{\text{ext}} \cdot S$.

Comme le piston descend de façon infiniment lente, on peut considérer qu'à tout instant, il se trouve en équilibre. Ainsi, les forces F_1 et F_2 se compensent à tout instant $\Rightarrow \forall t, P_{\text{sys}} = P_{\text{ext}}$

Pour tout système thermodynamique en évolution Q.S et M.R, la pression du système est à tout instant définie ET est égale à la pression extérieure : $P_{\text{sys}} = P_{\text{ext}}$.

C) Principales évolutions rencontrées :

Transformation isotherme : \Leftrightarrow réversible et T const

La température T du système reste constante pendant toute l'évolution. Cette transformation est par définition quasi-statique et mécaniquement réversible.

Transformation isobare : \Leftrightarrow irréversible et P const

La pression P du système reste constante pendant toute l'évolution. Cette transformation est par définition quasi-statique et mécaniquement réversible.

Transformation isochore : \Leftrightarrow ~~réversible~~ et V const

Le volume V du système reste constant pendant toute l'évolution.

Transformation monobare :

La pression extérieure P_{ext} reste constante pendant toute l'évolution. On aura $P_{\text{systeme}} = P_{\text{ext}}$ uniquement dans les états d'équilibre (E.I et E.F). Entre les deux : $- \setminus (\quad) / -$

Transformation monotherme :

La température extérieure T_{ext} reste constante pendant toute l'évolution. On aura $T_{\text{systeme}} = T_{\text{ext}}$ uniquement dans les états d'équilibre (E.I et E.F). Entre les deux : $- \setminus (\quad) / -$

Les différents types de paroi :

On en distingue deux types : ou "athermane"

- Une paroi est dite calorifugée si elle interdit tout échange de chaleur à travers elle. eg thermos
- Une paroi est dite diathermane ou diatherme si elle autorise un transfert de chaleur à travers elle.

Transformation adiabatique :

Au cours de sa transformation, aucune chaleur n'est échangée entre le système et l'extérieur.

\Rightarrow Soit les parois enveloppant le système sont calorifugées.

\Rightarrow Soit la transformation est brutale et aucun échange de chaleur n'a le temps de se faire entre le début et la fin de la transformation. On parle alors de transformation adiabatique irréversible.

Transformation polytropique du GAZ PARFAIT :

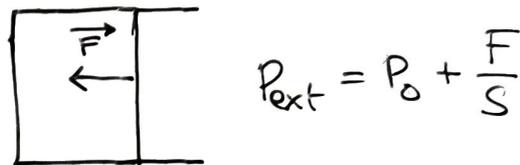
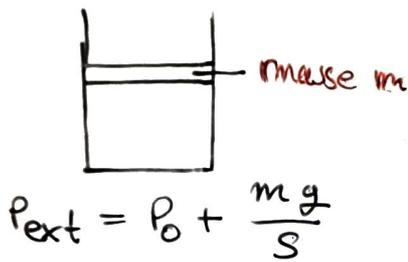
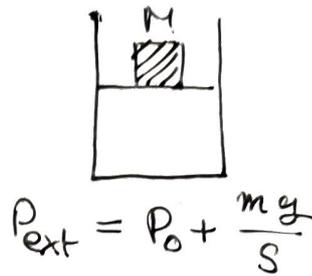
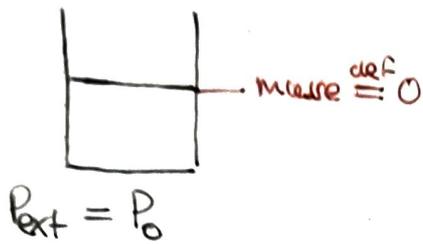
C'est une évolution Q.S et M.R pour laquelle on peut déterminer un coefficient k tel que $PV^k = \text{cste}$. Le coefficient k est déterminé expérimentalement.

Transformation cyclique :

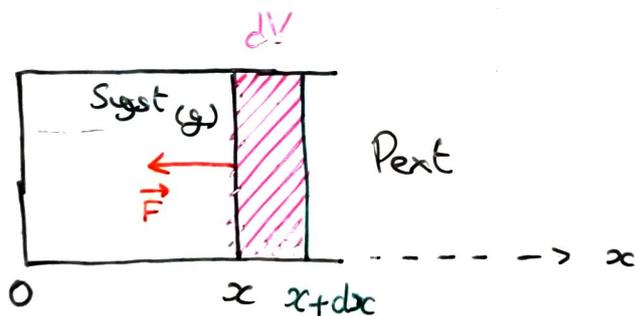
C'est un ensemble de transformations telles que le système revient dans son état initial.

III Travail des forces de pression

1 Pression extérieure



2 Travail élémentaire des forces de pression



La force de pression qui s'exerce sur le système:

$$\vec{F} = -P_{\text{ext}} \cdot S \vec{U}_x$$

Le travail de cette force

$$\begin{aligned}\delta W &= \vec{F} \cdot d\vec{OM} \\ &= -P_{\text{ext}} S \vec{e}_x \cdot dx \vec{e}_x \\ &= -P_{\text{ext}} \underbrace{S dx}_{dV}\end{aligned}$$

d'où

thm
travail
élémentaire
des forces
de pression

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

J *Pa* *m³*

Preuve que

$$[PV] = \text{Joules} !$$

dans $PV = nRT$

3 Travail des forces de pression

$$W = \int_{EI}^{EF} \delta W$$

$$= \int_{EI}^{EF} -P_{\text{ext}} dV$$

travail
des forces
de pression

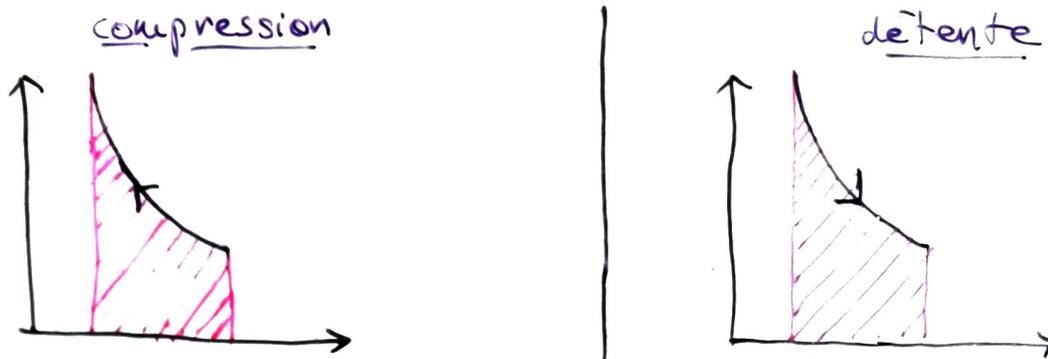
4 Transformation réversible

$$\text{réversible} \Rightarrow P_{\text{ext}} = P$$

$$\Rightarrow W(P) = \int -P_{\text{ext}} dV \underset{\text{rev}}{=} \int -P dV$$

thm

$$\text{réversible} \Rightarrow W = \int -P dV$$



$$W = \int -P dV$$

$$= -\int P dV$$

$$= -\mathcal{A}$$

$\mathcal{A} > 0$
 $\Rightarrow W < 0$
 \Rightarrow énergie reçue
 par le syst

$\mathcal{A} < 0$
 $\Rightarrow W > 0$
 \Rightarrow énergie cédée
 par le syst

5 Transformation brutale ie rapide

brutale \Rightarrow non réversible

$$\Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} -P_{\text{ext}} dV (\neq \int -P dV)$$

$$P_{\text{ext}} = \text{const} \Rightarrow W = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i)$$

6 Exemples

- Monobare

$$\Rightarrow P_{\text{ext}} = \text{const}$$

$$\Rightarrow W = \int -P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

- Isochore

$$\Rightarrow V = \text{const}$$

$$\Rightarrow W = \int -P_{\text{ext}} dV = 0$$

- Monotherme. et GP

$$\Rightarrow \text{réversible} \Rightarrow W = \int_{\text{rev}} -P dV$$

$$= \int -\frac{nRT}{V} dV$$

$$= -nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$= -nRT (\log V_f - \log V_i)$$

$$= -nRT \log \frac{V_f}{V_i}$$

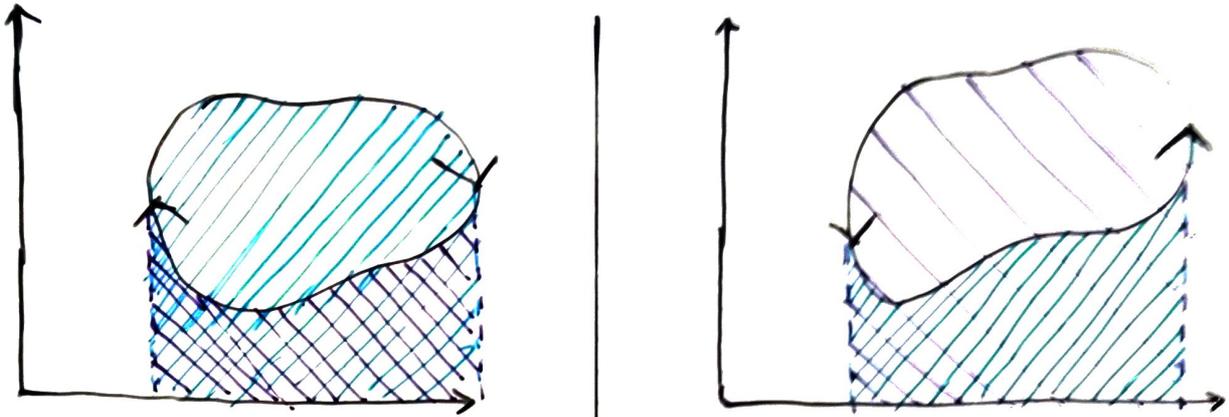
- Isobare

$$\Rightarrow \text{réversible} \Rightarrow W = \int -P_{\text{ext}} dV$$

$$= \int_{\text{rev}} -P dV$$

$$= -P(V_f - V_i)$$

7 Transferts cycliques

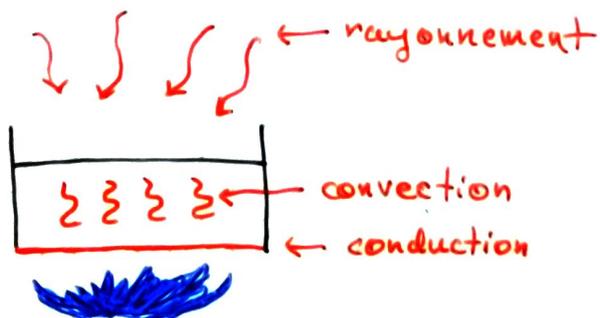


$$\begin{aligned}
 W &= \int -P_{\text{ext}} dV \\
 &= \int -P dV \\
 &= -\mathcal{A} \\
 &= -(\text{blue} - \text{purple})
 \end{aligned}$$

$\mathcal{A} > 0 \Rightarrow W < 0$
 \Rightarrow travail moteur

$\mathcal{A} < 0 \Rightarrow W > 0$
 \Rightarrow travail récepteur

IV Transfert thermique



def transfert thermique

Q en J

même convention que W

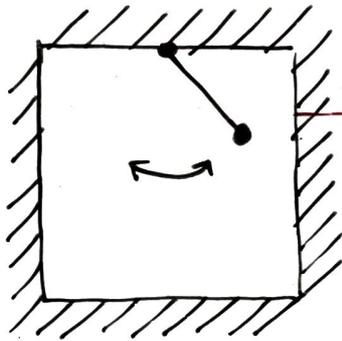
$Q > 0$	$\stackrel{\text{def}}{\iff}$	chaleur reçue
$Q < 0$	$\stackrel{\text{def}}{\iff}$	chaleur cédée

- Conclusion

Le transfert thermique a une origine microscopique alors que le travail a une origine macroscopique.

V Le premier principe

1 Idée



enceinte
calorifugée
et aux parois
indéformables

Le pendule est tel que: $E_m \in \supset$ ($\Delta E_m = W(\vec{F}_{nc}) < 0$)

donc $U_{air} \in \leq$

(transfert $E_m \rightsquigarrow U_{air}$)

Conséquence: $T \in \leq$

2 Le premier principe de la thermodynamique

thm

d'énergie totale d'un système isolé se conserve

$$(ie \underline{\Delta E} = 0)$$

$$\Delta(E_{\text{micro}} + E_{\text{macro}} + U)$$

ex on a augmenté la taille du système
Système: { pendule + (air) }

pour un système "purement thermodynamique"

$$E_{\text{micro}} = \text{const.}$$

$$E_{\text{macro}} = \text{const.}$$

système fermé

il existe des échanges d'énergie

\Leftrightarrow (pas isolé \Rightarrow échange d'énergie ss la forme)
} travail
ou
} transfert thermique

$$\Delta E = W + Q \quad (\text{non isolé})$$

$$\Delta(E_{\text{micro}} + E_{\text{macro}} + U) = W + Q$$

purement thermodyn.....

thm

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{\text{macro}} = \text{const} \\ E_{\text{pmacro}} = \text{const} \\ \text{système fermé} \end{array} \right. \Rightarrow \Delta U = W + Q$$

remq

U apparaît sous la forme ΔU

\Rightarrow U est une fonction d'état. Variation: $\left\{ \begin{array}{l} dU \\ \Delta U \end{array} \right.$

remq

U est extensive

remq

Pour une transformation infinitésimale,

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q}$$

pareil que

$$\begin{aligned} \Delta E_p &= -\delta W(\vec{F}) \\ dE_p &= -W(\vec{F}) \end{aligned}$$

on voit bien la diff de nature dans la notation

remq

$\left. \begin{array}{l} \delta W \\ \delta Q \end{array} \right\} \begin{array}{l} W \\ Q \end{array}$ } quantités

$\left. \begin{array}{l} dU \\ \Delta U \end{array} \right\}$ variations

3 Des exemples de ΔU

$$\Delta U = C_V (T_f - T_i) \quad \text{GP, pour toute transformation}$$

si $\frac{\partial C_V}{\partial T} = 0$

$$\Delta U = C (T_f - T_i) \quad \text{si, en plus, phase condensée}$$

$$\Delta U = Q_V$$

↑
isochore,
donc "à V const"

sys quelconque, transformation
isochore

$$W = \int -P_{\text{ext}} dV = 0$$

VI Enthalpie

1 Transformation monobare

$$P_i = P_{\text{ext}} = P_f = \text{const}$$

1^{er} principe $\Delta U = W + Q$

$$= \int -P_{\text{ext}} dV + Q$$
$$= -P_{\text{ext}} \int_{V_i}^{V_f} dV + Q$$
$$= -P_{\text{ext}} (V_f - V_i) + Q$$

$$\Leftrightarrow \Delta U + P_f V_f - P_i V_i = Q$$

$$\Leftrightarrow \Delta \underbrace{(U + PV)}_{\substack{\text{Enthalpie} \\ H}} = Q$$

$$\Rightarrow \Delta H = Q_p \quad \text{relation cousine de } \Delta U = Q_v$$

monobare, donc à priori pour une isobare

remq

H apparaît sous la forme ΔH , c'est une fonction d'état, la variation est indépendante du chemin suivi (ne dépend que de E_I et E_F)

2 Capacité thermique à pression constante

thm pour un GP: loi de Joule

$$\begin{cases} H = U + PV \\ PV = nRT \end{cases} \Rightarrow H = \underbrace{U}_{\substack{\leftrightarrow T \\ \text{seulement} \\ (\text{Joule})}} + \underbrace{nRT}_{\substack{\leftrightarrow T \\ \text{seulement}}}$$

$$\Rightarrow H \leftrightarrow T \text{ seulement}$$

def généralisation

$$H \leftrightarrow T, P$$

def

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

J.K⁻¹

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

$$= C_p dT \text{ pour un GP}$$

def cap th à p.... molaire

$$C_{pm} := \frac{C_p}{n}$$

def $c_p = \frac{C_p}{m}$ — massique

3 Cas du gaz parfait

$$H = U + nRT$$

$$\Leftrightarrow \frac{dH}{dT} = C_p = \frac{d}{dT} (U + nRT) = C_v + nR$$

$$\Leftrightarrow C_p - C_v = nR$$

$$\Leftrightarrow C_{pm} - C_{vm} = R_{GP}$$

Relation de Mayer

def constante γ

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}$$

	C_V	$C_V + nR$ C_P	C_P/C_V γ
GPM	$\frac{3}{2} nR$	$\frac{5}{2} nR$	$\frac{5}{3}$
GPD	$\frac{5}{2} nR$	$\frac{7}{2} nR$	$\frac{7}{5} = 1,4$

• Dans un sujet, γ donné
 \Rightarrow il faut supposer GP

• $\gamma \approx 1,4$

• $\gamma \hookrightarrow$ plages de temp.

à savoir retenir

$$\begin{cases} \frac{C_P}{C_V} = \gamma \\ C_P - C_V = nR \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \\ C_V = \frac{nR}{\gamma-1} \end{cases}$$

4 Phase condensée (S) ou (L)

$$H = U + PV$$

pour une phase condensée: $V \ll V_{\text{gaz}}$

$$\Rightarrow H \approx U$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} = C \text{ "tout court"}$$

$$\Rightarrow dH = dU = C dT$$

$$\Delta H = C(T_f - T_i)$$

- $C_{\text{CoM}}(C_{\text{eau}}) \quad 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

5 Expressions

- $\Delta H = C(T_f - T_i)$

- $\Delta H = C_p(T_f - T_i)$ pour GP, \forall transformation

- $\Delta H = Q_p$ pour {iso, mono} gaze, \forall syst

VII Transformation adiabatique — réversible

1 Définition

$$\begin{cases} Q = 0 \\ \text{Q.S. et M.R.} \Rightarrow P_{\text{ext}} = P \end{cases}$$

2 Pour un GP

1^{er} principe

$$dU = \delta W + \cancel{\delta Q} \quad \text{par adiabaticité}$$

$$\Leftrightarrow Q \, dT = -P \, dV \quad \text{par réversibilité}$$

$$\text{or } Q = \frac{nR}{\gamma - 1}, \text{ d'où } \frac{nR}{\gamma - 1} dT = -P \, dV$$

$$\text{or } P = \frac{nRT}{V}, \text{ d'où } \frac{nR}{\gamma - 1} dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma-1) \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow \ln T = -(\gamma-1) \ln V + \text{const}$$

$$\Leftrightarrow \ln(TV^{\gamma-1}) = \text{const}$$

$$\Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$(T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1})$$

or $T = \frac{PV}{nR}$

d'où $\frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{const}$

$$\Rightarrow PV^\gamma = \text{const}$$

car $n = 0$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Rightarrow P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{const}$$

$$\Rightarrow T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}$$

Les lois de Laplace



Hypothèses

- GP
- Adiabatique
- Réversible

3 Conséquences graphiques

- Transformation isotherme — GP

$$PV = nRT = \text{const}$$

$$\Rightarrow \ln(PV) = \text{const}$$

$$\Leftrightarrow \ln P + \ln V = \text{const}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{dP}{dV}} = -\frac{P}{V}$$

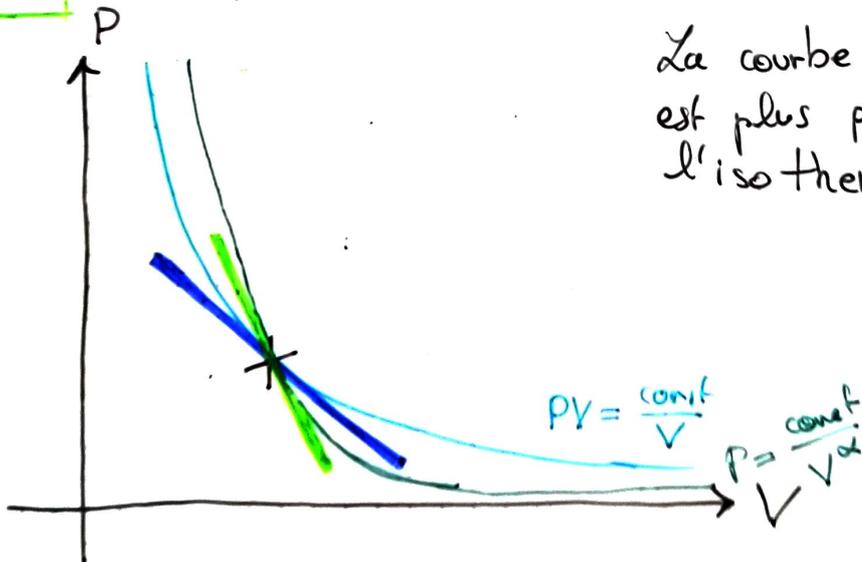
- Transformation adiabatique — réversible — GP

$$PV^\gamma = \text{const}$$

$$\Rightarrow \ln P + \gamma \ln V = \text{const}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{dP}{dV}} = -\gamma \frac{P}{V}$$



La courbe de l'adiab rév
est plus pentue que
l'isotherme

4 Calcul du travail

adiabatique rev GP: $PV^\alpha = \text{const}$

$$\begin{aligned}W &= \int -P_{\text{ext}} dV \\&= \int -P dV \\&= \int -\frac{\text{const}}{V^\alpha} dV \\&= -\text{const} \int V^{-\alpha} dV \\&= -\text{const} \left[\frac{V^{-\alpha+1}}{-\alpha+1} \right]_i^f \\&= \frac{\text{const}}{\alpha-1} \left[V^{1-\alpha} \right]_i^f \\&= \frac{\text{const}}{\alpha-1} (V_f^{1-\alpha} - V_i^{1-\alpha}) \\&= \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\alpha-1} \\&= \frac{nRT_f - nRT_i}{\alpha-1} \\&= \frac{nR}{\alpha-1} (T_f - T_i) \\&= C_V (T_f - T_i) \\&= \Delta U\end{aligned}$$

2 lignes:

adiab \Rightarrow

$$\Rightarrow W = \Delta U \quad !$$

III Bilans énergétiques pour les transitions de phase

1 Définition

def enthalpie massique de changement d'état pour $1 \rightarrow 2$ ou chaleur latente
À pression constante

$$\Delta H = Q_p =: m \Delta h_{1 \rightarrow 2} \quad \Delta h_{1 \rightarrow 2} \text{ en } \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$$

ex eau

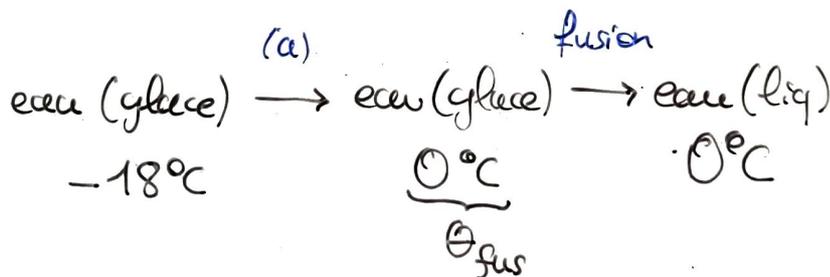
$$\Delta h_{\text{fus}} = 335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 335 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{sol}} = -335 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

prop alternance de Δh

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2} = -\Delta h_{2 \rightarrow 1}$$

2 Exemple



Il faut fournir:

$$\Delta H = \Delta h_a + \Delta h_{\text{fus}}$$

$$= m C_g (\theta_0 - \theta_f) + n \Delta h_{\text{fus}} \quad \text{car phase condensée}$$