

Bibliographie du cours (Chapitres 1 à 7):

Les Nouveaux Précis Bréal : Physique

Thermodynamique MPSI

Georges FAVERJON

Bréal Editions

Réf. 209.0347

H Prépa : Nouveau Programme

Thermodynamique 1^{ière} année MPSI – PCSI – PTSI

Jean-Marie BREBEC, Thierry DESMARAIS, Marc MENETRIER, Bruno NOËL, Régine NOËL, Claude Orsini

Hachette Supérieur

Thermodynamique : Problèmes résolus

1^{ière} année

Prépas scientifiques MPSI – PCSI – PTSI – TSI – TPC

1^{er} cycle universitaire

Hubert LUMBROSO

EDISCIENCE international

4^{ème} édition

CHAPITRE IV : ÉCHANGES D'ÉNERGIE : TRAVAIL ET CHALEUR.....	3
I. Introduction	4
II. Énergie mécanique / Travail des forces de pression.....	5
III. Interactions thermiques / Chaleur	10

CHAPITRE IV : ÉCHANGES D'ÉNERGIE : TRAVAIL ET CHALEUR

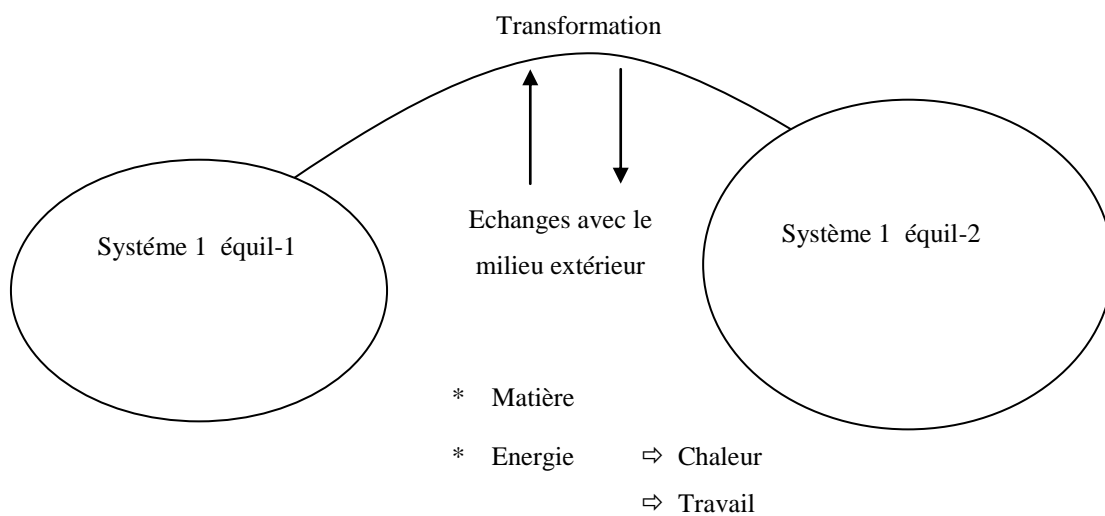
I. Introduction

Un système initialement dans un état d'équilibre macroscopique peut subir une évolution, appelée "transformation thermodynamique", vers un nouvel état d'équilibre à la suite d'interactions avec le milieu extérieur. Les principaux échanges entre le système et le milieu extérieur sont les échanges de matières et d'énergie.

On rappelle qu'un système isolé ne subit aucune interaction avec le milieu extérieur.

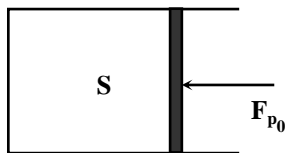
On utilise la convention de signe suivant :

- ✎ Energie *reçue* par le système (du milieu extérieur) est *positive* ($E > 0$)
- ✎ Energie *fournie* par le système (au milieu extérieur) est *négative* ($E < 0$).

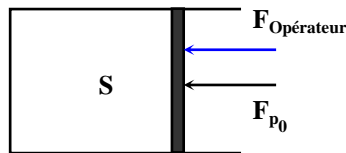


II. Énergie mécanique / Travail des forces de pression

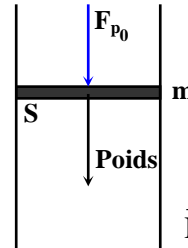
II.1. Exemples de Forces de Pression



$$\vec{F} = p_0 \cdot S \cdot \vec{n}$$

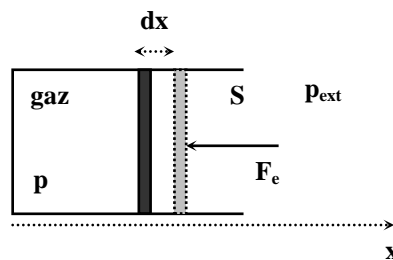


$$\vec{F} = p_0 \cdot S \cdot \vec{n} + \vec{F}_{\text{Opérateur}}$$



$$\vec{F} = p_0 \cdot S \cdot \vec{n} + m \cdot \vec{g}$$

II.2. Travail Élémentaire



Soient F_e la force pressante extérieure, x la position du piston de surface S .

Lors d'une transformation infiniment petite, le travail élémentaire (force élémentaire \cdot déplacement) échangé sera noté dW et correspond à une petite quantité d'une grandeur physique dépendant à priori du chemin suivi. dW correspond aussi à la différentielle de W , quantité qui n'apparaît QUE lors d'une transformation.

Ce n'est pas une fonction d'état donc **δW n'est pas une Différentielle Totale Exacte.**

Exprimons le travail élémentaire δW de la force de pression $\vec{F}_e = -p_{\text{ext}} \cdot S \cdot \vec{i}$ suivant le déplacement dx (avec ici $dx < 0$).

Par définition $\delta W = \vec{F}_e \cdot d\vec{l} = \vec{F}_e \cdot dx \cdot \vec{i} = -p_{\text{ext}} S dx \Rightarrow \delta W = -p_{\text{ext}} dV$ avec $dV = S dx$

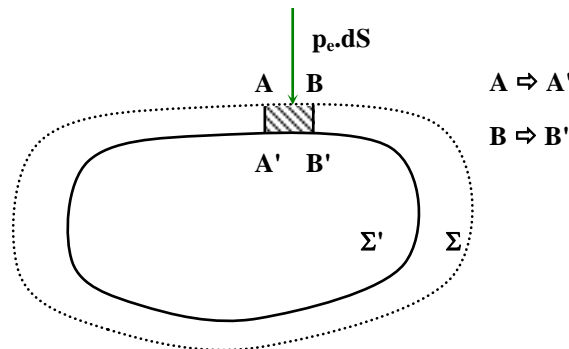
Le travail élémentaire δW reçu par le gaz dans le récipient s'écrit :

$$\delta W = - p_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx = - p_{\text{ext}} \cdot dV \quad \left| \begin{array}{l} dV : \text{la variation de volume algébrique du gaz en m}^3 \\ p_{\text{ext}} : \text{la pression extérieure en Pa} \\ \delta W : \text{en Joule (J)} \end{array} \right.$$

Le travail élémentaire δW est une quantité *algébrique*:

- ✚ $\delta W > 0$ le fluide est comprimé ($dV < 0$, V diminue). Le système reçoit effectivement du travail.
- ✚ $\delta W < 0$ le fluide est détendu ($dV > 0$, V augmente). Il fournit du travail au milieu extérieur.

II.3. Généralisation



L'expression $\delta W = - p_e dV$ peut se généraliser au cas d'un fluide délimité par une surface (Σ) quelconque subissant une pression extérieure uniforme.

II.4. Travail Fini d'une Force de Pression :

Le volume occupé par le fluide évolue de V_1 à V_2 au cours de la transformation caractérisée par une pression extérieure p_e .

Le travail alors "mis en jeu" a pour expression:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} \delta W \quad \text{soit} \quad W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

Il est donc **ABSOLUMENT NECESSAIRE** de connaître la loi de variation de la pression extérieure P_e au cours de la transformation.

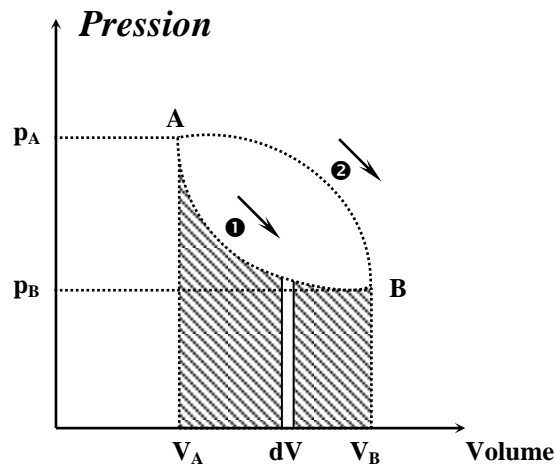
II.5. Interprétation Géométrique (Diagramme de Clapeyron)

✎ Cas d'une transformation ouverte où l'état initial ne coïncide pas avec l'état final ($A \rightleftharpoons B$) ;

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

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} p_e dV = - \text{Aire} < 0$$

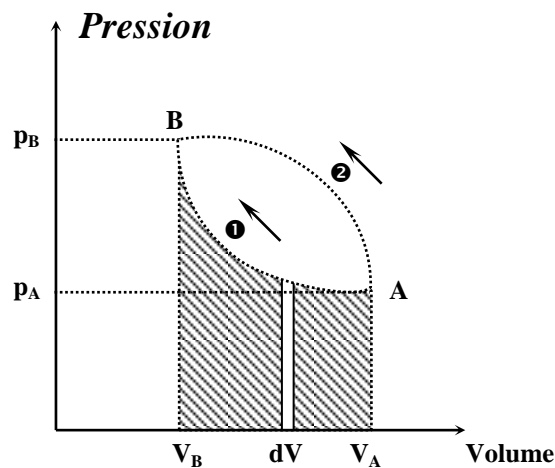
Détente



L'aire (positive) donne la valeur absolue du travail (V augmente, $dV > 0$)

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} p_e dV = \text{Aire} > 0$$

Compression



L'aire (positive) donne la valeur absolue du travail (V diminue, $dV < 0$)

✦ Cas d'une transformation fermée (cycle) où l'état initial coïncide avec l'état final ($A \Rightarrow B \Rightarrow A$) ;

$$W_{\text{Cycle 1}} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A}$$

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} p_e dV > 0$$

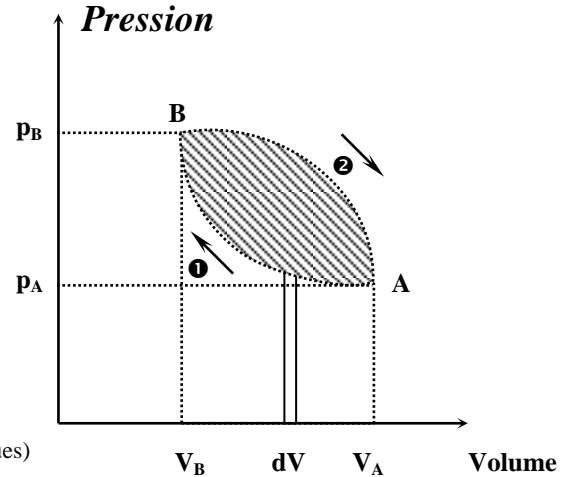
$$W_{B \rightarrow A} = - \int_{V_B}^{V_A} p_e dV < 0$$

$$W_{\text{Cycle 1}} < 0$$

Cycle 1
(compression)

(détente)

(somme des aires algébriques)



$$W_{\text{Cycle 2}} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A}$$

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} p_e dV < 0$$

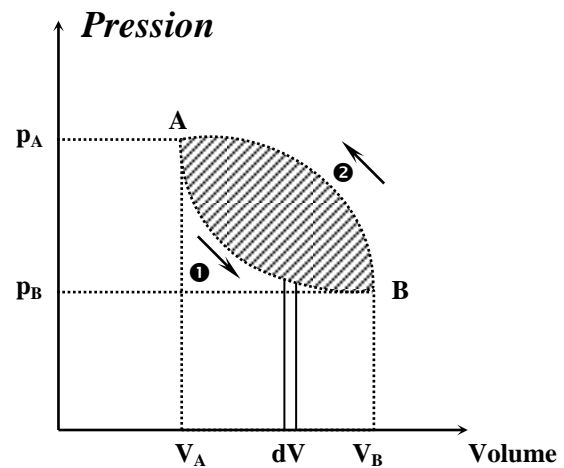
$$W_{B \rightarrow A} = - \int_{V_B}^{V_A} p_e dV > 0$$

$$W_{\text{Cycle 2}} > 0$$

Cycle 2
(détente)

(compression)

(somme des aires algébriques)



Le travail total (W_{Cycle}) est une somme algébrique :

son signe est imposé par le signe du travail de la transformation située le plus au-dessus du graphe.

✦ $W_{\text{Cycle}} > 0$ si on parcourt le cycle dans le *sens inverse* des aiguilles d'une montre (Cycle 2) ;

✦ $W_{\text{Cycle}} < 0$ si on parcourt le cycle dans le *sens* des aiguilles d'une montre (Cycle 1) ;

II.6. Transformation infinitésimale quasi-statique

Lors d'une transformation quasi-statique d'un gaz, les différentes étapes de l'évolution sont des états d'équilibre ou très proches des états d'équilibre. La pression extérieure est égale à la pression p , supposée uniforme, du gaz contenu dans l'enceinte.

Le travail élémentaire reçu par le gaz en fonction de la variation de volume dV lors d'une transformation quasi-statique s'écrit :

$$\delta W = - p \cdot dV \quad \left| \begin{array}{l} p : \text{pression du gaz contenu dans l'enceinte (en pascal)} \\ V : \text{volume (en mètre cube)} \\ W : \text{travail (en Joule)} \end{array} \right.$$

Dans le cas d'une évolution quasi-statique, l'expression du travail reçu par le gaz devient :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

II.7. Evolution isochore

Dans le cas d'une telle évolution, réversible ou non, la variation infinitésimale de volume du système est nulle :

$$dV = 0 \Leftrightarrow \delta W = 0$$

Et pour une évolution finie

$$W = 0$$

Le travail reçu par le système est nul lors d'une évolution isochore quelconque, réversible ou non.

II.8. Evolution isobare

Dans le cas d'une telle évolution, la variation infinitésimale du travail du système vaut :

$$\delta W = - p \cdot dV$$

Et pour une évolution finie

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p \cdot dV = - p \cdot \int_{V_A}^{V_B} dV = - p \cdot \Delta V = - p \cdot (V_B - V_A) = p \cdot (V_A - V_B)$$

III. Interactions thermiques / Chaleur

III.1. Définition

La CHALEUR est une autre forme d'échange d'énergie, qui n'est pas accompagnée de mouvement d'ensemble. Comme pour le travail, la fonction CHALEUR n'est pas définie dans un état d'équilibre thermodynamique, elle n'apparaît QUE lors d'une transformation.

dQ , quantité de chaleur infinitésimale, **n'est pas une Différentielle Totale Exacte donc on la note δQ** .

Exemple

Soient 2 corps à températures différentes en contact thermique. Au bout d'un certain temps, ils se mettent en équilibre thermique, c'est à dire à la même température (intermédiaire entre les deux températures initiales). Il y a un transfert d'énergie d'un corps à l'autre sans mouvement d'ensemble.

III.2. Equivalence Travail – Chaleur

La chaleur est une grandeur mesurable :

Unité légale : le Joule (J)

Autres unités : la Calorie (cal) = 4,1868 J (1 J = 0,23885 cal)

1 Mcal = 10^6 cal = 1 Thermie

1 kcal = 10^3 cal = 1 Millithermie

La calorie désigne la quantité de chaleur que l'on doit fournir à 1 gramme d'eau pour faire évoluer sa température de 14,5 °C à 15,5°C sous la pression atmosphérique.

III.3. Transformation Réversible

Supposons un système dont les propriétés macroscopiques sont supposées bien définies par les variables thermoélastiques p , V et T liées par l'équation d'état $f(p,V,T) = 0$ de sorte que deux seulement des trois variables sont indépendantes.

Soit une transformation infinitésimale faisant apparaître des échanges d'énergie sous forme de chaleur δQ **(on raisonnera pour une unité de masse du système)**.

En prenant les couples de variables indépendantes, on peut écrire :

$$\delta Q = c_v dT + \ell dV$$

$$\delta Q = c_p dT + h dp$$

$$\delta Q = \lambda dp + \mu dV$$

Pour une transformation quasistatique $(p,V,T) \Rightarrow (p + dp, V + dV, T + dT)$

Les 6 coefficients c_v , c_p , ℓ , h , λ , et μ sont appelés **coefficients calorimétriques** de la substance considérée. Il faut remarquer que les 3 expressions ne sont pas des différentielles totales exactes.

III.4. Relation entre les Coefficients

Deux variables seulement sont indépendantes donc T est une fonction de p et de V , alors :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

On reporte dT dans la première expression de δQ et on obtient :

$$c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left[c_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \ell \right] dV = \lambda dp + \mu dV \quad (1) = (3)$$

Si on reporte dT dans la deuxième expression de δQ , on obtient de même :

$$\left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V + h \right] dp + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = \lambda dp + \mu dV \quad (2) = (3)$$

Par identification, on aboutit à :

$$\lambda = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$$

$$\mu = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

$$\ell = (c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

$$h = - (c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$$

Pour exprimer les quantités de chaleur, on peut utiliser :

la masse **m**

le nombre de moles **n**

et les températures en Celsius (°C) ou en Kelvin (K)

c_p est appelée **chaleur massique** à *pression* constante (exprimée en $J.K^{-1}.kg^{-1}$)

c_v est appelée **chaleur massique** à *volume* constante (exprimée en $J.K^{-1}.kg^{-1}$)

C_{p_m} est appelée **chaleur molaire** à *pression* constante (exprimée en $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

C_{v_m} est appelée **chaleur molaire** à *volume* constante (exprimée en $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

$m c_p = n C_{p_m} = C_p$: capacité thermique ou calorifique à *pression* constante (exprimée en $J.K^{-1}$)

$m c_v = n C_{v_m} = C_v$: capacité thermique ou calorifique à *volume* constante (exprimée en $J.K^{-1}$)

$$C_{p_m} = \frac{m}{n} c_p = M c_p$$

$$C_{v_m} = \frac{m}{n} c_v = M c_v \quad (M : \text{masse molaire})$$

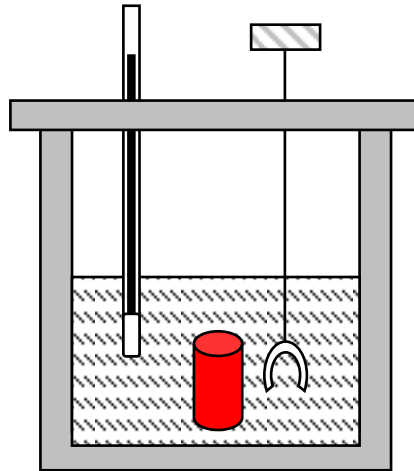
III.5. Evolution adiabatique

$$\delta Q = 0 \Rightarrow Q = 0$$

III.6. Calorimétrie

Détermination de la chaleur massique d'un corps solide de masse m . On peut utiliser le calorimètre de Berthelot constitué de :

- un vase métallique et ses accessoires de masse totale M , contenant un volume d'eau de masse μ .
- enceinte prévu pour diminuer au maximum les échanges avec l'extérieur



Soient T_0 la température initiale de l'eau et du vase

T_1 la température initiale du corps étudié (en général $T_1 > T_0$)

On agite et au bout d'un certain temps, la température s'équilibre à une valeur T_2 comprise entre T_0 et T_1 .

On considère que la transformation se passe à pression atmosphérique constante.

$$\delta Q = c_p \cdot dT + h \cdot dP \quad \Rightarrow \quad \delta Q = c_p \cdot dT$$

✎ Soit c_0 la chaleur massique de l'eau dans les conditions de l'expérience.

✎ Soit c_c la chaleur massique du calorimètre (et ses accessoires) dans les conditions de l'expérience.

✎ Soit c_p la chaleur massique du corps dans les conditions de l'expérience.

$$\delta Q_{\text{eau}} = c_0 \cdot dT \text{ (par unité de masse)}$$

$$\delta Q_{\text{vase}} = c_c \cdot dT \text{ (par unité de masse)}$$

L'expérience se faisant de façon isolée du milieu extérieur, il y a échange d'énergie (donc ici de chaleur) uniquement entre le solide et l'eau : La somme des chaleurs échangées est nulle.

La chaleur absorbée par le calorimètre (positive) est celle cédée par le corps (négative).

$$Q_{\text{VASE}} = \int_{T_0}^{T_2} M \cdot c_C dT ; Q_{\text{eau}} = \int_{T_0}^{T_2} \mu \cdot c_0 dT ; Q_{\text{corps}} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_p dT$$

$$Q_{\text{VASE}} + Q_{\text{eau}} + Q_{\text{corps}} = 0$$

donc
$$M \cdot \underbrace{c_C (T_2 - T_0)}_{\text{positif}} + \mu \cdot \underbrace{c_0 (T_2 - T_0)}_{\text{positif}} + m \cdot \underbrace{c_p (T_2 - T_1)}_{\text{négatif}} = 0$$

La chaleur massique de l'eau est choisie égale à 1 calorie par gramme et par degré Celsius, sous la pression atmosphérique normale, et à la température de 15°C.

$$c_{\text{eau}} = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (chaleur massique)}$$

Cas des liquides : la méthode électrique consiste à chauffer le liquide enfermé dans un calorimètre adiabatique à l'aide d'une résistance. La connaissance de l'énergie électrique injectée et de l'élévation de température donne la chaleur massique du liquide.

Cas des gaz : Méthode spécifique à chaque gaz.

III.7. Chaleur latente de changement d'état

Lorsqu'on travaille sous une pression fixée, le changement de phase d'un corps pur se fait à température constante. L'échange de chaleur, avec le milieu extérieur, ne modifie donc ni T, ni P mais permet le passage d'une certaine masse de corps d'une phase à l'autre.

On appelle chaleur latente massique de changement d'état $L_{1 \leftrightarrow 2}$, la chaleur transférée à l'unité de masse du corps pur pour passer de l'état 1 (phase 1) à l'état 2 (phase 2), à pression et température constantes.

$$A_{\text{phase 1}} \Leftrightarrow A_{\text{phase 2}} ; \quad L_{1 \leftrightarrow 2} \text{ en } \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

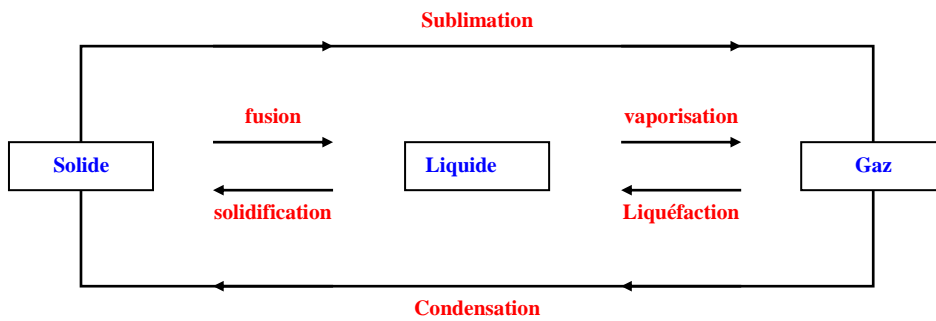
On utilise également la chaleur latente molaire (notée $L_{m1 \leftrightarrow 2}$) correspondant au changement d'état d'une mole, soit d'une masse molaire M :

$$L_{m1 \leftrightarrow 2} = M \cdot L_{1 \leftrightarrow 2} ; \quad L_{m1 \leftrightarrow 2} \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque :

La chaleur latente peut être positive ou négative selon le sens de changement de phase.

Si l'on choisit le chemin Solide \Rightarrow Liquide \Rightarrow Vapeur, les chaleurs latentes respectives de fusion, de vaporisation ou simplement de sublimation sont positives pour tout corps pur.



Application

Calculer la quantité de chaleur Q nécessaire pour chauffer 2 kg d'eau entre -10°C et $+10^{\circ}\text{C}$ à la pression atmosphérique.

Solution

$$Q = 2 \cdot c_{\text{Eau}(g\text{lace})} (0 - (-10)) + \underbrace{2 \cdot L_{\text{Glac}\rightarrow\text{Eau}}}_{\text{à } 0^{\circ}\text{C sous } 10^5 \text{ Pascal}} + 2 \cdot c_{\text{Eau}(liquide)} (10 - 0)$$

