

Le premier principe de la thermodynamique. Les quatre transformations thermodynamiques élémentaires.

Sommaire

- 1. Les quatre transformations élémentaires**
- 2. Le premier principe de la thermodynamique**
- 3. Conséquences du premier principe : la variation ΔU d'énergie interne**
- 4. Transvasement et enthalpie**

1. Les quatre transformations élémentaires

Les transformations thermodynamiques réelles, généralement assez complexes, peuvent être décomposées en une succession de transformations élémentaires, simples voire basiques. Cette décomposition permet d'effectuer des calculs élémentaires de transfert de chaleur, de travail, de variation de température afin de prévoir, avec une bonne approximation, le résultat d'une transformation réelle (explosion d'un mélange air-essence dans un cylindre par exemple).

Trois de ces transformations élémentaires se réalisent avec une variable d'état (P, V ou T) constante : il s'agit (respectivement) de la transformation *isobare*, *isochore* puis *isotherme*.

- transformation *isobare* : la pression du système reste constante lors de la transformation.
- transformation *isochore* : le volume du système reste constant lors de la transformation.
- transformation *isotherme* : la température du système reste constante lors de la transformation.

Une quatrième transformation élémentaire intervient également souvent : la transformation *adiabatique* qui concerne toutes les transformations pour lesquelles la chaleur Q échangée entre le système et l'extérieur vaut 0 : il n'y a pas d'échange de chaleur. Cette transformation est la transformation calorifugées et/ou la transformation suffisamment rapide devant la constante de temps thermique du système (temps que met le système à atteindre une température homogène en chacun de ses points) pour que la chaleur développée par la transformation n'ait pas le temps d'être échangée avec l'extérieur (souvent une durée de transformation inférieure 1 min est déjà une bonne approximation de transformation adiabatique).

- transformation *adiabatique* : aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur ; la transformation est trop rapide devant l'inertie thermique du système et/ou le récipient calorifugée.

Une manière de réaliser ces quatre transformations élémentaires est présentée ci-dessous :

Transformation isochore
 (parois du cylindre rigides = volume constant)

compression
isochore (P et T augmentent)

$\Delta V = 0 \Rightarrow \mathbf{W = 0}$
pas de travail échangé avec l'extérieur

Transformation isobare (pression constante) : couvercle du cylindre de surface S glissant sous un poids P constant

expansion isobare
(V et T augmentent)

refroidissement isobare
(V et T diminuent)

$P = \text{constante} \Rightarrow \mathbf{W = -P \cdot \Delta V}$

On remarque que ces deux transformations permettent de calculer facilement le travail échangé W : c'est l'intérêt de ces deux transformations élémentaires.

Transformation adiabatique
 (parois calorifugées ou transformation rapide)

piston poussé
rapidement (< 1 min
par exemple)

compression adiabatique
(T et P augmentent, V diminue).

piston tiré
rapidement (< 1 min
par exemple)

détente adiabatique
(T et P diminuent, V augmente).

on a alors $Q = 0$

Pas de chaleur échangée avec l'extérieur

Transformation isotherme
 (température maintenue constante)

piston poussé
très lentement

compression isotherme (P augmente et V diminue)

piston tiré
très lentement

détente isotherme (P diminue et V augmente)

On verra que cela correspond à $W + Q = 0$

On remarque que ces deux transformations permettent de calculer facilement le travail échangé Q ou W+Q : c'est l'intérêt de ces deux transformations élémentaires.

On pourra toujours décomposer une transformation complexe (explosion d'un gaz dans un cylindre par exemple, cas des moteurs thermiques) par une succession de transformations élémentaires vues ci-dessus. Cela permettra de prévoir le travail ou la chaleur échangée avec le milieu extérieur, pour dimensionner les dispositifs en présence. Cette succession de transformations élémentaires approximerà plus ou moins bien la transformation réelle effectuée par le système, elle sera généralement suffisamment bien étudiée pour donner des résultats proches du résultat exact observé en pratique.

Exercice 1.

2. Le premier principe de la thermodynamique

On sait à présent que les transformations thermodynamiques provoquent souvent une variation de température, de pression ou de volume du système considéré (généralement du gaz mais ce n'est pas une obligation, surtout quand il y aura un changement de phase lors de la transformation : voir le cours n° 4). Il est intéressant de prévoir l'amplitude et le signe de ces variations afin de concevoir les dispositifs capables des les réaliser. Le premier principe de la thermodynamique permet de prévoir le signe et la valeur de ces variations. Il ne s'agit pas ici de philosopher sur les implications du premier principe de la thermodynamique (on pourrait écrire un livre à ce sujet), mais il faut savoir qu'il s'agit d'un principe de base de la physique : la conservation de l'énergie. On va voir ici comment s'articule ce premier principe.

On a vu au cours n°1 que l'énergie interne U d'un corps permettait de connaître la quantité maximale de chaleur que l'on pouvait en tirer sans le désintégrer (¹). D'une manière générale l'énergie interne d'un système n'est pas une donnée intéressante en soit, et on ne s'en souciera généralement pas, à l'exemple de l'énergie potentielle Ep en cours de mécanique ou en cours d'électromagnétisme : ce n'est pas l'énergie potentielle en elle-même qui a de

¹ Corps immobile et pas de perte de masse.

l'importance, mais la variation d'énergie potentielle ΔE_p du système. De même ce ne sera pas l'énergie interne U d'un système qui sera intéressante à calculer, mais sa variation d'énergie interne ΔU

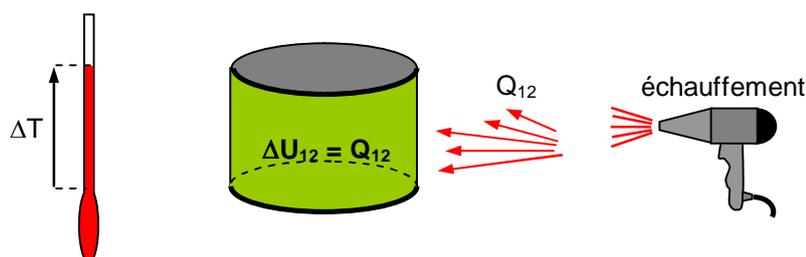
Quoi qu'il en soit, pour se familiariser initialement avec cette grandeur qu'est l'énergie interne U , on peut établir que U dépend de la température du corps : 1 kg d'Hélium à 10°C peut fournir une quantité de chaleur de 882 kJ (²) alors qu'à 20°C il peut en fournir \approx 913 kJ (sa température chute néanmoins à 0 K).

Faisons alors quelques expériences élémentaires destinées à mesurer la variation d'énergie interne d'un gaz soumis à des transformations bien calibrées. On va supposer ici que la variation d'énergie interne du gaz est mesurable grâce à sa variation de température ³, on aura donc ΔU_{12} (variation d'énergie interne lors de la transformation 1→2) proportionnelle à ΔT_{12} (variation de température du gaz lors de la transformation 1→2), ce qui en terme mathématique s'écrit :

$$\Delta U_{12} \propto (\text{proportionnelle à}) \Delta T_{12}, \text{ c'est-à-dire } \Delta U_{12} = C^{te} \times \Delta T_{12} \text{ (}^4\text{)}$$

La mesure de la variation ΔT_{12} donne donc ΔU_{12}

1^{ère} expérience : on chauffe un gaz dans un cylindre rigide (transformation isochore) :



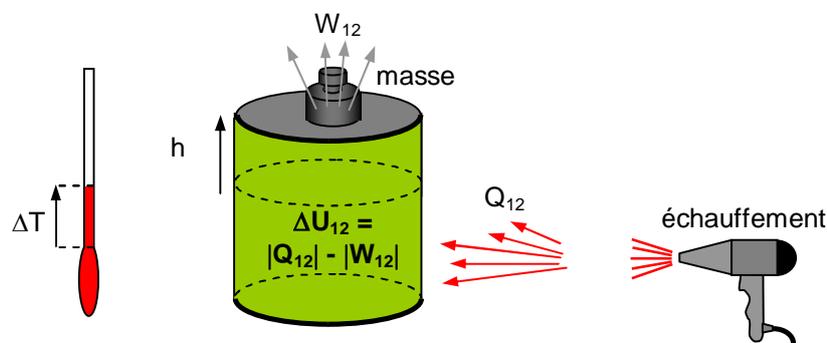
On relève une augmentation de ΔT_{12} de la température, on en déduit la variation de $\Delta U_{12} = C^{te} \times \Delta T_{12}$
 Connaissant le gaz (masse M et capacité calorifique massique C) on connaît également la chaleur Q_{12} absorbée par le gaz : $Q_{12} = M \cdot C \cdot \Delta T_{12}$

L'expérience montre que $\Delta U_{12} = Q_{12}$

2^{ème} expérience : on constate expérimentalement que ΔU_{12} est moins élevée qu'avant (température finale du gaz plus faible qu'à la 1^{ère} expérience) et que la différence est tout simplement due au travail dégagé par le cylindre (mesuré par la pression du gaz et l'augmentation de son volume).

Dans le cas général on observe que l'on a alors : $\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$

2^{ème} expérience : on chauffe le même gaz dans le cylindre, qui est muni d'un couvercle mobile sur lequel un poids est placé, imposant une pression constante au gaz contenu dans le cylindre (transformation isobare) :



² $U \approx \frac{3}{2} m.r.T$ avec $r \approx 2077 \text{ J.kg}^{-1} .K^{-1}$.

³ Ce qui, en toute rigueur, n'est exact que pour les gaz dits *parfaits* (voir cours n° 4 sur les gaz parfaits), c'est-à-dire par exemple les gaz basse pression.

⁴ C^{te} est un nombre réel positif supposé connu.

On mesure ΔT_{12} plus faible que précédemment, on en déduit que ΔU_{12} est plus faible que précédemment.

On mesure $Q_{12} = M \cdot C \cdot \Delta T_{12}$

On mesure $W_{12} = m \cdot g \cdot h$ (avec h la hauteur de déplacement du couvercle et $g \approx 9,81 \text{ m/s}^2$)

On constate que $\Delta U_{12} = Q_{12} - W_{12}$

Le déplacement du couvercle mobile (piston par exemple) démontre la présence d'un travail de la force de pression. Ce travail est *fourni* à l'extérieur du système {gaz}, il doit donc être compté avec un signe négatif : on a en fait $W_{12} = - m \cdot g \cdot h$ et dans ce cas la relation exacte s'écrit :

$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12}$ avec W_{12} et $Q_{12} \leq 0$ s'ils sont perdus par le système.

Ce résultat, qui exprime finalement la simple conservation d'énergie d'un système fermé (rien ne se perd, rien ne se crée) constitue **le premier principe de la thermodynamique** : la variation d'énergie interne se déduit de l'échange de chaleur et de travail du système avec l'extérieur.

Alors que Q_{12} et W_{12} ne sont pas des fonctions d'état (voir cours n°2) il est intéressant de constater que leur somme est une fonction d'état, qui peut donc être donnée par des tableaux de valeurs ou courbes caractéristiques du gaz.

Ce principe établit également clairement que Q_{12} est une énergie, au même titre que W_{12} (puisque'on les somme⁵) : c'est ce qu'on avait déjà établi avec l'expérience de Joule (vue au cours n°2). On peut également établir que la variation d'énergie interne ΔU_{A+B} d'un ensemble de deux corps A et B donne $\Delta U_{A+B} = \Delta U_A + \Delta U_B$ (variation d'énergie interne du corps A + variation d'énergie interne du corps B) : pour cette raison on dit que ΔU , ou encore U , est une grandeur *extensive*, contrairement à la température par exemple, qui est dite *intensive* (quand on mélange le corps A de température T au corps B de température T on n'a pas la température de l'ensemble $T_{A+B} = T + T = 2 \cdot T$ mais on a toujours T : la température n'est pas une grandeur extensive).

Remarques utiles pour les exercices :

- Pour une transfo adiabatique ($Q_{12} = 0$), on aura toujours $\Delta U_{12} = W_{12}$
- Si le système possède 2 corps (ou 2 sous-systèmes) A et B alors $\Delta U_{A+B} = \Delta U_A + \Delta U_B$
- Pour 2 transformations successives 1-2 puis 2-3 alors $\Delta U_{13} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23}$

Exercice 2

3. Conséquences du premier principe de la thermodynamique : la variation d'énergie interne ΔU

Première conséquence : $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$

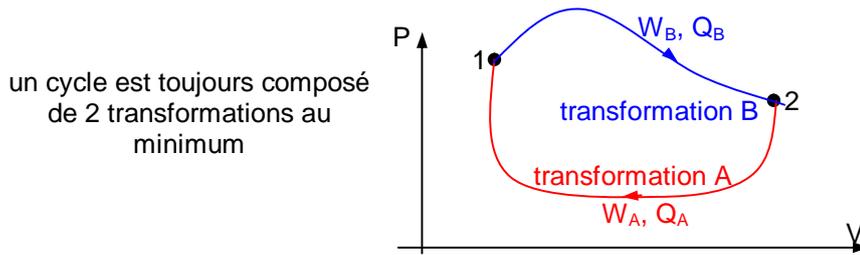
Dans beaucoup de cas, un système (gaz enfermé dans un cylindre par exemple) subit une série de transformations pour finir dans le même état que dans son état initial (*état* caractérisé par la donnée du trio P, V et T) : cela permet d'obtenir des transformations périodiques, c'est-à-dire non limitées dans le temps (moteur qui tourne en permanence par exemple).

L'énergie interne étant une fonction d'état, elle n'a forcément pas varié lorsque l'état initial (P, V, T) est identique à l'état final (P, V, T), c'est-à-dire lorsque les transformations successives constituent un *cycle de transformations*. On a donc toujours :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

Dans ce cas, l'énergie interne du système, *calculée sur la totalité du cycle*, n'aura finalement pas varié, même si elle varie au cours des transformations qui jalonnent le cycle : si de l'énergie interne a été perdue au cours d'une transformation, elle aura été regagnée au cours d'une transformation suivante.

⁵ Rappel : on n'a le droit d'additionner (ou de soustraire) que des grandeurs de même nature (10 °C + 5 bars n'a aucun sens, contrairement à 10°C + 5 °C = 15°C)



$$\text{Présence d'un cycle} \Rightarrow \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow \underbrace{W_A + W_B}_{W_{\text{cycle}}} + \underbrace{Q_A + Q_B}_{Q_{\text{cycle}}} = 0$$

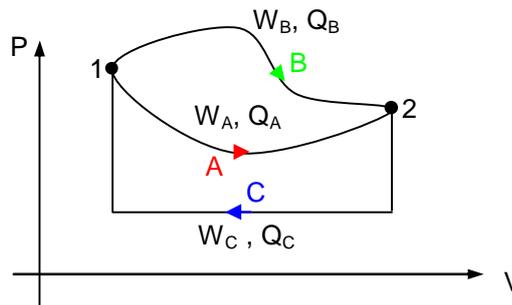
Alors même que les états initial et final du système sont identiques, rien n'empêche un échange de travail et de chaleur sur un cycle : c'est ce qui fait l'intérêt des transformations cycliques assurées par les moteurs thermiques.

Ainsi $\Delta U = 0$ n'est pas restreint aux transformations isolées (pas d'échange d'énergie avec l'extérieur, c'est-à-dire $Q_{12} = 0$ et $W_{12} = 0$), mais est également applicable aux transformations cycliques.

Exercice 3.

Deuxième conséquence : ΔU_{12} est facilement calculable pour une transformation quelconque

Comme ΔU_{12} caractérise les états initial et final du système, on peut en déduire qu'elle est indépendante du type de transformation menée pour obtenir cette variation ΔU_{12} , pourvu que l'état de départ et l'état d'arrivée sont inchangés :



Illustrons cela sur le cycle ci-dessus, pouvant être réalisé sur 3 chemins différents :

$$\text{On a } \Delta U_{AC} = 0 \text{ (car le chemin AC est un cycle)} \Rightarrow (W_A + Q_A) + (W_C + Q_C) = 0 \quad (1)$$

$$\text{On a } \Delta U_{BC} = 0 \text{ (car le chemin BC est aussi un cycle)} \Rightarrow (W_B + Q_B) + (W_C + Q_C) = 0 \quad (2)$$

(1) et (2) donnent $W_A + Q_A = W_B + Q_B$ c'est-à-dire $\Delta U_{1A2} = \Delta U_{1B2} \Rightarrow \Delta U_{12}$ ne dépend pas du chemin suivi. Comme il est difficile d'évaluer ΔU_{12} avec le chemin B qui n'est pas une des quatre transformations élémentaire évoquées au paragraphe 1 précédent, autant la calculer sur le chemin C qui est simple (transformation isochore suivi d'une transformation isobare). Cela permettra, par la suite, d'en déduire W_{12} lorsque Q_{12} est connu (moteurs thermiques) ou Q_{12} lorsque W_{12} est connu (pompes à chaleur).

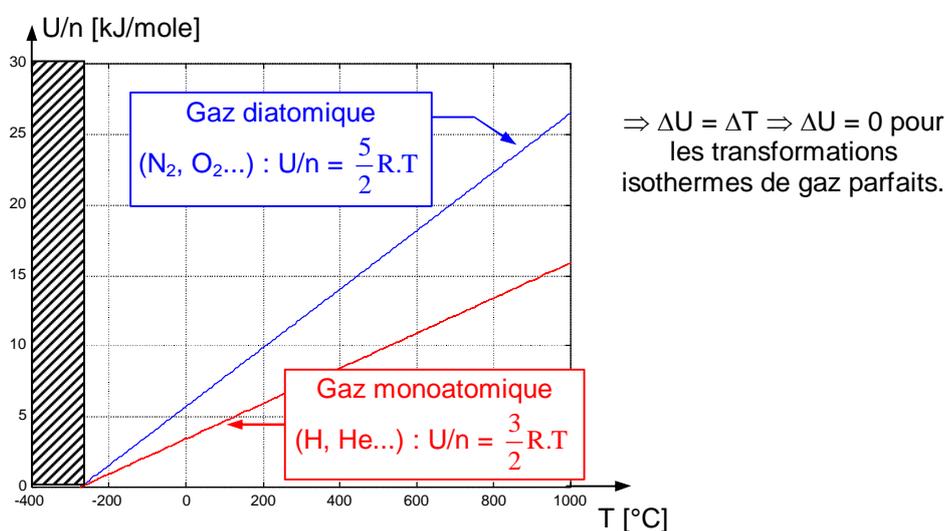
Comme la variation ΔU_{12} est indépendante du chemin suivi, on la calcule donc pour la transformation ou suites de transformations que l'on veut, les plus simples selon les données du problème : par exemple avec une transformation isobare, suivi d'une isotherme, ou même une transformation réversible (transformation détaillée ultérieurement) qui a une importance capitale en thermodynamique. Il suffit de partir et d'aboutir aux mêmes états (P, V, T).

Ainsi il n'est pas nécessaire de connaître dans ses détails une transformation réelle qui est toujours compliquée, jamais réalisée à l'aide de transformations bien calibrées et séparées par étapes les unes des autres : pourvu que l'on connaisse précisément l'état initial et l'état final du système, on peut toujours en déduire ΔU_{12} .

Dans le cas vu ci-dessus (cycle de transformations 1,2 puis 2,1), le calcul de la variation d'énergie interne ΔU_{12} se fera en pratique sur le chemin C (isochore + isobare + isochore = succession de 3 transformations élémentaires que l'on connaît parfaitement) et non pas sur les chemins A et B qui ne sont pas des transformations élémentaires et donc qui, à ce titre, sont très difficilement "calculables".

D'une manière générale, lorsque la variation d'une grandeur G est indépendante du chemin suivi c'est que la grandeur G est une variable caractéristique de l'état du gaz. G est donc une variable d'état qui caractérise une propriété du gaz, au même titre que les grandeurs P, V et T ⁽⁶⁾. Ici la variable d'état considérée est l'énergie interne U.

L'intérêt de la relation $W + Q = \Delta U$ est grand, car elle fait intervenir la somme de deux grandeurs qui dépendent du chemin suivi (Q_A est différente de Q_B par exemple, de même que W_A est différent de W_B), alors que leur somme ΔU est indépendante du chemin suivi. Cela signifie que, même si W et Q sont difficiles à évaluer individuellement, leur somme $W + Q$ peut se calculer aisément : il suffit de connaître l'état initial et l'état final (donc la variation d'énergie interne) pour connaître le résultat de cette somme. Pour un gaz suffisamment dilué (gaz parfait, voir cours n°4) on démontre que l'énergie interne est fonction de sa température seulement, et non de sa pression ou de son volume (= 1^{ère} loi de Joule) cela permettra de simplifier les calculs. Par exemple ci-dessous on donne les courbes U, variable d'état qui caractérise l'état d'un gaz parfait (c'est-à-dire suffisamment dilué) pour une quantité n de matière (donnée en moles [mol]) :



On remarque alors qu'à 20°C, par exemple, un gaz diatomique peut développer plus d'énergie qu'un gaz monoatomique : son énergie interne est plus élevée à température identique et à quantité de matière (nombre de moles n) identiques.

Remarquons que pour un gaz parfait on a ΔU proportionnelle à ΔT ainsi $\Delta U = 0$ lorsque $\Delta T = 0$, c'est-à-dire qu'on obtient $\Delta U = 0$ non seulement pour un cycle mais également pour une transformation isotherme, ou pour toute transformation pour laquelle la température finale est identique à la température initiale.

4. Enthalpie

4.1. Problème de la détermination de la chaleur échangée Q_{12} .

On connaît à présent la relation $\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12}$ et on a vu (exercice 1 en fin de ce cours) que cette relation permet de connaître les chaleurs Q_{12} échangées entre le système et l'extérieur lors de diverses transformations. On a d'ailleurs fait de multiples calculs dans le cours n° 1 pour calculer Q_{12} mais il s'agissait de cas simples...voire simplistes : on supposait que la capacité calorifique du système ne variait pas en fonction de la température, de même que la chaleur latente...ce qui est en réalité faux. En pratique le calcul de Q_{12} peut alors poser beaucoup de difficultés.

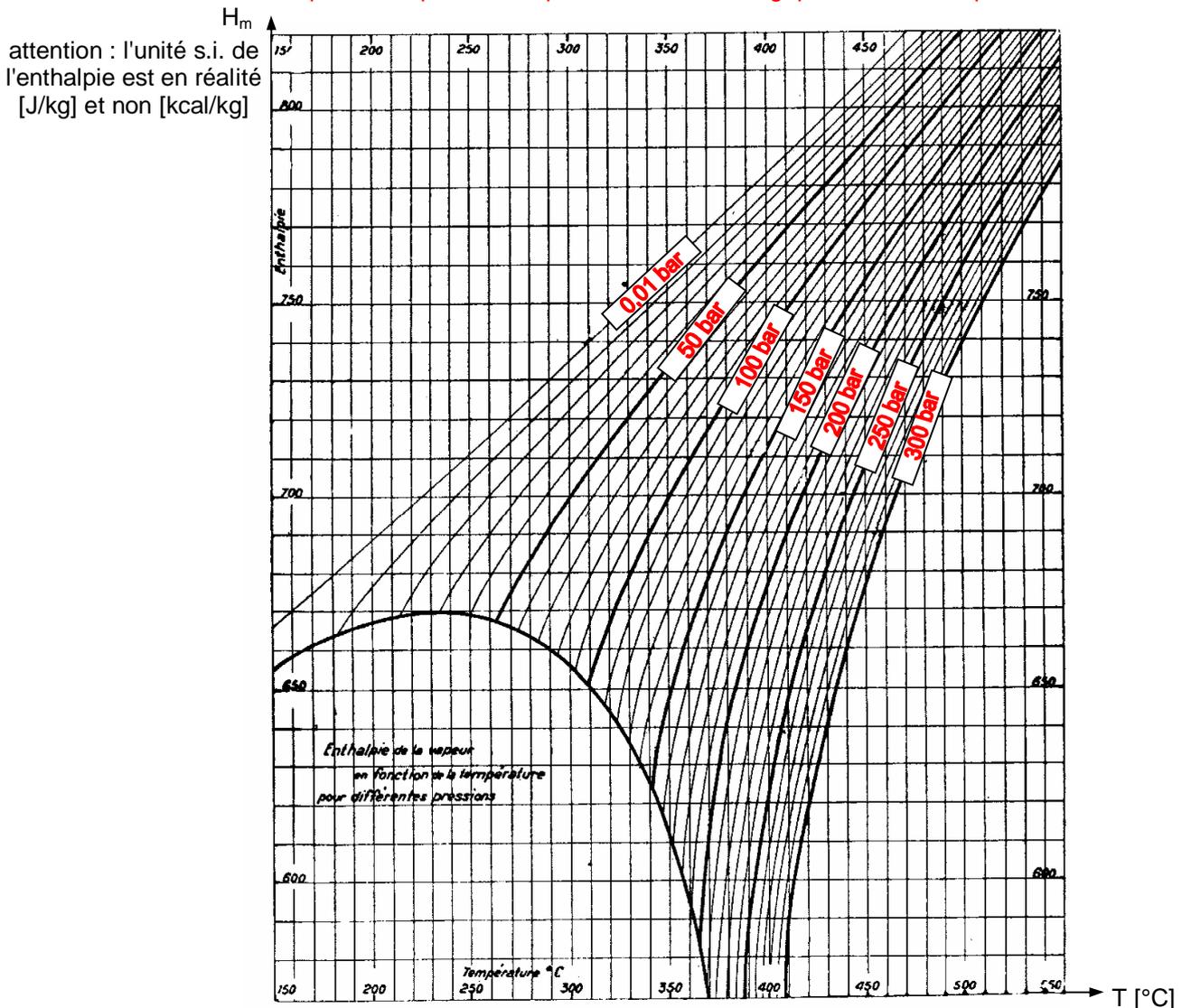
⁶ Attention, une grandeur d'état à elle seule ne permet pas pour autant de caractériser l'état du système. Il faut 3 grandeurs thermodynamiques indépendantes (P, V, T par exemple) pour caractériser l'état d'un système pur.

On peut alors imaginer d'utiliser le 1^{er} principe de la thermodynamique : pour calculer Q_{12} on peut utiliser la relation $Q_{12} = \Delta U_{12} - W_{12}$: comme U est une variable d'état, elle peut être donnée par des tables ou des courbes (c'est ce qu'on a fait avec l'exercice 1), et donc ΔU_{12} peut s'en déduire facilement. En revanche W_{12} n'est pas une variable d'état et ne peut donc pas être donnée par des tableaux ou des courbes caractéristiques. Une manière de connaître Q_{12} sans passer par W_{12} sera alors l'utilisation de la grandeur $H \triangleq U + PV$: cette grandeur est également une variable d'état puisque composée de somme et multiplication de variables d'état (U , P et V). Elle peut donc être donnée sous forme de courbes caractéristiques d'un gaz.

On pose $\boxed{U + PV \triangleq H}$ [J] \triangleq **enthalpie** du système

Les courbes ci-dessous donne l'enthalpie massique H_m (c'est-à-dire l'enthalpie pour 1 kg de gaz) en fonction de la température (T) de la vapeur d'eau sous différentes pression (pour rappel, on a donné au paragraphe 3 précédent les courbes de l'énergie interne U des gaz parfaits en fonction de T) c'est le *diagramme de Höhn* de la vapeur d'eau. Il faudra d'ailleurs prendre l'habitude de désigner l'eau sous l'une de ses 3 formes : *vapeur* (les bulles qui s'échappent d'une casserole en ébullition ne sont pas de l'oxygène O_2 ou de l'hydrogène H_2 mais bien de l'eau H_2O), *liquide* ou *solide* (glaçons), même si le langage courant associe souvent l'idée du caractère *liquide* à l'eau.

enthalpie massique de la vapeur d'eau, en kcal/kg, pour différentes pressions



Le premier principe de la thermodynamique donne $\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$ or $W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV$ d'où $\Delta U_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV + Q_{12}$. Lorsque $P = C^{ste}$ (transformation isobare) on a $\int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P \cdot \Delta V$, d'où $\Delta U_{12} = -P \cdot \Delta V + Q_{12}$ d'où $Q_{12} = \Delta U_{12} + P \Delta V = \Delta(U + P \cdot V)$, c'est-à-dire $Q_{12} = \Delta H$ par définition de H

Lorsque la transformation est isobare, Q_{12} est donc donnée par la variation d'enthalpie du système :

$$Q_{12P} = \Delta H$$

L'indice P accolé à Q_{12} permet de se souvenir que la chaleur est échangée pour une transformation **isobare**. Cette méthode n'est donc utilisable que sous condition : la pression du système doit rester constante au cours de la transformation. Cela peut sembler très restrictif, cependant il ne faut pas oublier que les transformations chimiques se font souvent avec des liquides (systèmes étudiés) soumis à la pression atmosphériques...qui est constante pendant la durée de l'expérience : la relation $Q_{12} = \Delta H_{12}$ revêt donc une importance primordiale en chimie⁷. En outre on verra que le changement de phase des corps (par exemple le passage glaçon → eau) s'effectue toujours à pression constante tant que 2 phases coexistent, même si on essaye de faire varier la pression⁸...les transformations isobares sont donc finalement des transformations très courantes, ce qui fait l'intérêt de la relation $Q_{12P} = \Delta H$

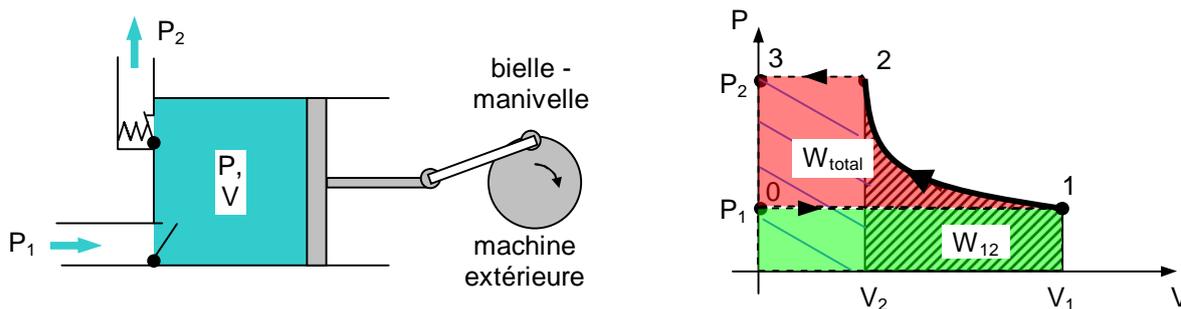
L'exercice 4 en fin du cours nous permet de déduire Q_{12} grâce au diagramme enthalpique. La relation (vue au cours n°1) $Q_{12} = M.C_p.\Delta T_{12}$ nous donnait $Q_{12} \approx 202$ kJ (contre 196 kJ avec le diagramme enthalpique) cette formule laisse cependant supposer que C_p reste constante entre 200°C et 300°C. Le résultat ne diffère que de 3 % du résultat correct (diagramme enthalpique) car la variation de température reste relativement faible.

4.2. Autre intérêt de l'enthalpie : le calcul de W_{total}

Pour toutes les transformations qui ne sont pas isobares on est obligé de passer par le premier principe de la thermodynamique pour calculer Q pour obtenir $Q = \Delta U - W$, ce qui nous oblige à déterminer précisément W⁽⁹⁾.

En fait l'intérêt de l'enthalpie, en thermodynamique, se situe essentiellement ailleurs. En effet, le premier principe de la thermodynamique fait intervenir le travail W_{12} absorbé ou rejeté par le gaz lors de sa transformation de l'état 1 à l'état 2. Or pour dimensionner une machine (compresseur par exemple), ce n'est pas vraiment W_{12} qui nous intéresse mais plutôt le travail total W_{total} que le piston doit fournir, non seulement pour transformer le gaz mais également pour admettre et refouler le gaz hors du cylindre (ces travaux là ne modifient pas l'état du gaz, ce ne sont pas des *travaux de transformations*). Ce travail d'admission et d'échappement est appelé "travail de transvasement" et est noté W_{trans} .

Illustrons cela sur le travail transmis par un piston de compresseur (machine extérieure avec entraînement de type bielle-manivelle) qui comprime un gaz après l'avoir admis dans un cylindre :



- lors de l'**admission (trajet 0→1)** du gaz dans le cylindre, la pression extérieure P_1 pousse le piston : l'extérieur (machine mécanique couplée au piston par exemple) reçoit le *travail d'admission* sous la pression extérieure constante P_1 ⁽¹⁰⁾. On a le travail d'admission fourni par le système {gaz contenu dans le cylindre}

⁷ Les spécialistes de la variation d'enthalpie sont d'ailleurs les chimistes : si on cherche le mot "enthalpie" sur internet, on a 9 chances sur 10 de tomber sur un site de chimie.

⁸ Si on y arrive c'est que l'on a bloqué le processus de changement de phase.

⁹ ΔU est moins contraignant à trouver, car U est une fonction d'état et donc des diagrammes énergétiques peuvent donner U pour un corps donné.

¹⁰ En réalité P_1 du gaz est légèrement inférieure à $P_{extérieure}$ car le déplacement du piston crée une légère dépression dans le cylindre (viscosité du gaz) et le piston doit aspirer plus fortement le gaz pour l'admettre dans le cylindre ($P_{Piston} > P_{extérieure}$)

qui a pour valeur $W_{adm} = \int_0^{V_1} -P \cdot dV = -P_1 \cdot V_1$. Le système {gaz contenu dans le cylindre} s'est déplacé dans le

conduit et dans le cylindre sans avoir subi de transformation, il a seulement subi un transvasement. Noter que le volume considéré dans l'intégrale correspond au **volume du cylindre** (et non au volume total de gaz dont une partie reste dans les conduits d'admission et d'échappement) = - surface verte de la page précédente.

- lors de la **compression (trajet 1→2)**, le système {gaz contenu dans le cylindre} reçoit de la machine extérieure le travail de compression $W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} -P \cdot dV$ = surface hachurée noire de la page précédente).

- lors de l'**échappement (trajet 2→3)** du gaz hors du cylindre, le compresseur transvase le gaz vers l'extérieur du cylindre $W_{échap} = \int_{V_2}^0 -P \cdot dV = P_2 \cdot V_2$. = surface hachurée bleue

Le travail total (¹¹) développé par le compresseur vaut alors :

$$W_{total} = W_{01} + W_{12} + W_{23} = \text{-surface verte} + \text{surface hachurée noire} + \text{surface hachurée bleue}$$

c'est-à-dire $W_{total} = \text{surface orange}$ ou encore :

$$W_{total} = \int_{P_1}^{P_2} V \cdot dP \quad \text{et non plus} \quad W_{transfo} = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

W_{total} est l'énergie nécessaire pour effectuer l'ensemble de ces transformations avec transvasement. La puissance que doit développer le compresseur dépend de la durée Δt que l'on estime nécessaire pour réaliser l'ensemble des étapes précédentes $P = W_{total}/\Delta t$.

On démontre alors ¹²que le premier principe, relatif au travail total (c'est - à - dire avec transvasement) s'écrit :

$$\Delta H_{12} = W_{total} + Q_{12}$$

Cette relation est analogue à $\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$ pour les systèmes sans transvasement (en général fermés) car il suffit de remplacer ΔU_{12} par ΔH_{12} pour évaluer un travail total et non un travail de transformation uniquement :

1^{er} principe : $\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$ (utilisé pour un système fermé)
 $\Delta H_{12} = W_{total} + Q_{12}$ (utilisé pour un système ouvert avec transvasement)

¹¹ Le vrai travail total donné par un compresseur inclus également les frottements (pertes d'énergie) et l'énergie qu'il doit fournir pour donner une vitesse de déplacement au gaz (énergie cinétique). Ces énergies restent cependant généralement faibles devant le travail W_{12} de transformation et on pourra souvent les négliger (sauf dans les tuyères des turbo-réacteurs).

¹² Démonstration : on définit l'enthalpie H par $H \triangleq U + P \cdot V$ ce qui donne en différenciant les expressions : $dH = dU + d(PV)$, $\Leftrightarrow dH = dU + PdV + VdP \Leftrightarrow dH = dU - \delta W + VdP = (\delta W + \delta Q) - \delta W + VdP \Leftrightarrow dH = VdP + \delta Q$ et donc, en intégrant : $\Delta H_{12} = W_{total} + Q_{12}$.

Remarque 1 :

Sur un cycle de transformations (par exemple l'ensemble des étapes 0→1→2→3→0 ci-dessus) on a le système {gaz contenu dans le cylindre} qui développe la variation d'enthalpie $\Delta H_{\text{cycle}} = 0$ puisque H est une variable d'état du système, on a donc $W_{\text{total}} + Q_{\text{cycle}} = 0$. Or on sait que l'on a également $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$, d'où $W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$, on en déduit que $W_{\text{total}} = W_{\text{cycle}}$: on peut donc étudier le travail d'un système ouvert avec transvasement en le considérant comme un système fermé cyclique (pas de transvasement) : c'est ce qui est réalisé pour l'étude des machines thermiques où l'on considère que le mélange air-essence (explosion) n'a pas changé de nature après l'explosion (il s'agit essentiellement d'air que l'on soumet à une quantité de chaleur élevée apportée par un nuage d'essence explosé, réaction chimique exothermique). Pour résumer :

$$\begin{aligned} W_{\text{total}} &= \oint_{\text{cycle}} V dP \\ W_{\text{cycle}} &= \oint_{\text{cycle}} -P dV \\ W_{\text{total}} &= W_{\text{cycle}} \end{aligned}$$

Remarque 2 :

Voici un courriel reçu il y a quelques années :

"Dans l'exemple du paragraphe 4.2 ci-dessus, je ne vois pas pourquoi la première étape n'est pas donnée par :

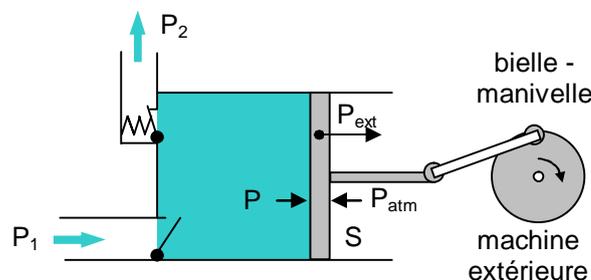
$$W_{\text{adm}} = (\text{Pression atmosphérique extérieure} - P_1) \cdot V_1.$$

De même je pense qu'il convient de tenir compte dans le bilan du rôle de la pression atmosphérique extérieure durant chacune des phases de la compression, même si en fin de cycle cette contribution est finalement nulle car la pression atmosphérique reste constante".

Le propos est juste et mérite un développement, passé sous silence jusqu'ici.

On considère que les pistons utilisés sont du type "simple effet", c'est-à-dire que la compression et la détente s'effectuent en présence d'un milieu extérieur à pression constante (P atmosphérique par exemple). Sur un cycle de fonctionnement l'énergie supplémentaire apportée par la pression atmosphérique est compensée par une perte équivalente d'énergie nécessaire pour vaincre cette pression extérieure (atmosphérique) : le bilan énergétique dû à cette pression extérieure constante est nulle.

Dans tout le cours, depuis le début (voir cours n°2) on a supposé implicitement que la pression du gaz était toujours égale à la pression extérieure dans le cas du cylindre à piston mobile¹³, ce qui revient à considérer que le cylindre est placé dans le vide et que la pression considérée est une pression absolue, et non une pression relative (c'est-à-dire la différence entre la pression absolue et la pression atmosphérique). Si on veut dimensionner le moteur d'un compresseur, il est légitime de prendre en compte la pression atmosphérique puisque ce dernier fonctionne dans l'atmosphère terrestre :



La pression P_{ext} qui s'exerce sur le piston est égale à $|P - P_{\text{atm}}|$ qui n'est pas égale à la pression P du gaz. La machine connectée à la bielle et exécutant l'admission du gaz dans le cylindre (le piston se déplace vers la droite)

¹³ Ce qui exclut les transformations isochores où le piston est bloqué. Au cours n° 2 on a considéré que $P_{\text{gaz}} = P_{\text{extérieure}}$ pour établir la relation $W = -\int P \times dV$.

doit tirer ou retenir le piston dans son déplacement vers la droite de la figure : elle fonctionne en moteur ou en frein. Explicitons :

Lors de l'admission 0→1, le piston de surface S se déplace vers la droite de la figure et le piston transmet le travail $W_{01} = F \times d$ à la machine, avec F la force d'entraînement du piston = $P_{\text{ext}}/S = |P_1 - P_{\text{atm}}|/S = |\Delta P_1| / S$ et d la valeur du déplacement. La machine extérieure (le "moteur" du compresseur) fonctionne en frein si $P_1 > P_{\text{atm}}$, en moteur si $P_1 < P_{\text{atm}}$. La machine échange le travail $W_{01\text{machine}} = \pm(F \times d) = - (P_1 - P_{\text{atm}}) \times V_1$, négatif lorsqu'elle fonctionne en frein (elle renvoie dans ce dernier cas l'énergie au réseau électrique qui l'alimente, ou la dissipe par échauffement dans une résistance de freinage).

Lors de la compression 1→2, les soupapes sont fermées et dans ce cas la machine extérieure échange le travail $W_{12\text{machine}} = - (P - P_{\text{atm}}) \times (V_2 - V_1)$ alors que le gaz reçoit $W_{12} = -P \times (V_2 - V_1)$ ¹⁴

Lors de l'échappement 2→3, la machine extérieure échange le travail $W_{23\text{machine}} = - (P_2 - P_{\text{atm}}) \times (-V_2)$ avec le gaz du cylindre.

Finalement la machine échange le travail :

$$W_{03\text{machine}} = W_{01\text{ machine}} + W_{12\text{ machine}} + W_{23\text{ machine}} = [- (P_1 - P_{\text{atm}}) \times V_1] + [- (P - P_{\text{atm}}) \times (V_2 - V_1)] + [- (P_2 - P_{\text{atm}}) \times (-V_2)]$$

C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} W_{03\text{ machine}} &= [- P_1 \times V_1] + [- P \times (V_2 - V_1)] + [P_2 \times V_2] + P_{\text{atm}} \underbrace{[V_1 + (V_2 - V_1) - V_2]}_{= 0} \\ &= [- P_1 \times V_1] + [- P \times (V_2 - V_1)] + [P_2 \times V_2] \end{aligned}$$

Ainsi la pression atmosphérique n'intervient pas dans le dimensionnement de la machine extérieure.

¹⁴ La différence entre le travail échangé par le gaz et le travail échangé par la machine est égal au travail échangé entre l'atmosphère et le gaz du cylindre.

Exercices sur le premier principe de la thermodynamique

Notez bien que ces exercices sont une partie intégrale du cours et doivent être résolus au fur et à mesure de leur apparition dans le cours. Leur corrigé est téléchargeable sur le site :

<http://christophehaouy.wix.com/thermodynamique#!corrigs/c1yev>

Ils permettent de bien assimiler les concepts abordés dans chaque paragraphe et de se donner quelques ordres de grandeur. Les données numériques sont issues de différents ouvrages (en particulier le Cours de Physique statistique de Berkeley qui indique les incertitudes des valeurs numériques).

Exercice n°1 : Chaleurs et travaux échangés avec l'extérieur.

On effectue de 3 manières différentes une compression qui amène un mélange air - essence de l'état 1 à l'état 2 avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{état 1 : } P_1 = 1 \text{ bar} \\ \quad \quad V_1 = 3 \text{ litres} \\ \text{état 2 : } P_2 = 3 \text{ bars} \\ \quad \quad V_2 = 1 \text{ litres} \end{array} \right.$$

La première évolution est isochore puis isobare, la deuxième est isobare puis isochore, la troisième est isotherme ($P \cdot V = C^{\text{te}}$)

1. Représentez les 3 transformations en coordonnées de Clapeyron.
2. Sachant que l'on a $\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ pour ce gaz (¹⁵), calculez ΔU (variation d'énergie interne entre les états 1 et 2).
3. Calculez les travaux dans les 3 cas. Déduisez - en les chaleurs échangées : sont - elles reçues ou évacuées ?

Rép : 2 : 0 J ; 3 : 600 J ; 200 J ; 327 J ; -600 J ; -200 J ; -327 J.

Exercice n°2 : élévation de température d'un tube de mercure retourné plusieurs fois.

Un tube cylindrique de verre calorifugé a un diamètre $D \approx 3\text{cm}$, une hauteur $H \approx 1,1 \text{ m}$ et contient une masse $M \approx 1 \text{ kg}$ de mercure (masse volumique $\rho \approx 13600 \text{ kg.m}^{-3}$, chaleur massique $C \approx 138 \text{ J.kg}^{-1}$) à la température T_1 . Le tube étant vertical, on le retourne 50 fois et on constate que la température du mercure s'est élevée de ΔT .

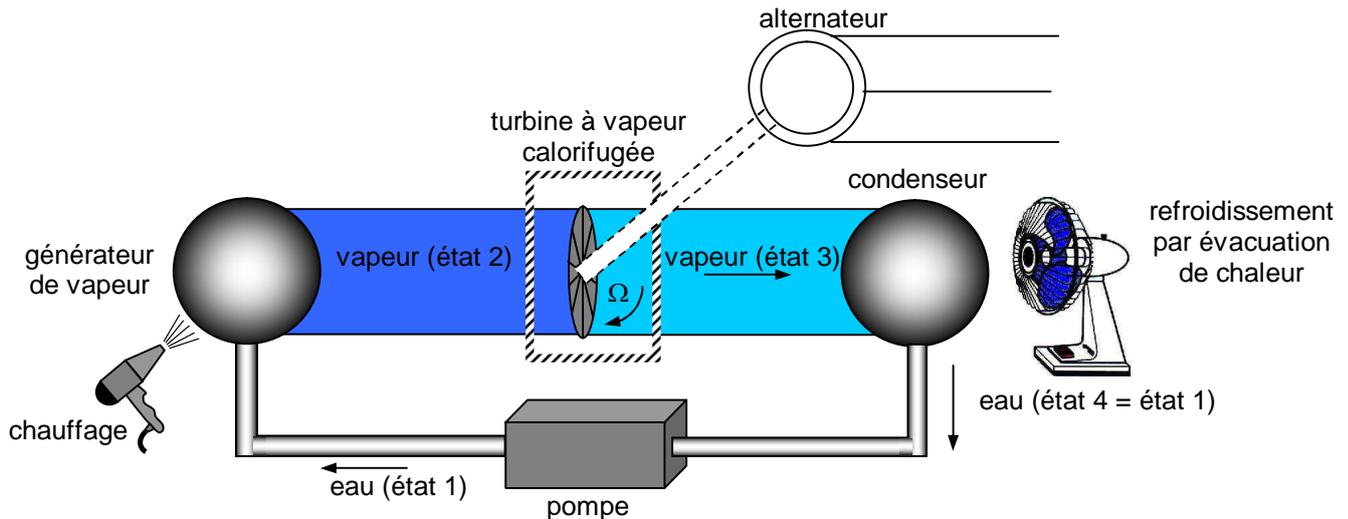
1. Calculez le travail développé par la masse M de mercure (on donne l'accélération due à la pesanteur $g \approx 9,81 \text{ m.s}^{-2}$).
2. Calculez alors la variation d'énergie interne du mercure.
3. Calculez la variation de température ΔT sachant que toute le travail a servi à échauffer le mercure.

Rép : 1 : 488 J ; 2 : 488 J ; 3,5 °C.

Exercice 3 : puissance d'une turbine à vapeur.

Une turbine à vapeur entraîne un alternateur. La vapeur d'eau sous pression entraîne les pals de la turbine qui se met à tourner et entraîne dans sa rotation le rotor de l'alternateur. L'installation est la suivante :

¹⁵ Ce résultat sera toujours vrai pour un gaz dit "parfait", quelle que soit sa transformation.



Le cycle décrit par $M = 1$ kg d'eau est le suivant : Le générateur de vapeur (parois indéformables) fournit $Q_{m1} \approx 2800$ kJ / kg de chaleur à l'eau qui se transforme alors en vapeur sous pression. Une valve de sortie du générateur s'ouvre, la vapeur entraîne alors une turbine calorifugée, fournissant ainsi un travail à l'extérieur (la turbine). Cette vapeur, une fois son travail fourni, est récupérée dans un condenseur (¹⁶) (parois indéformables) qui la transforme à nouveau en eau grâce au refroidissement qui s'y opère. Cette vapeur liquéfiée (eau liquide) a cédé à l'extérieur (air ambiant) une quantité de chaleur de 1200 kJ/kg. L'eau a donc finalement décrit un cycle de transformations.

1. A l'aide du premier principe, calculez la variation d'énergie interne massique $(U_2 - U_1)/M$ et $(U_4 - U_3)/M$.
2. Sachant que l'eau décrit un cycle, déduisez - en la variation d'énergie interne massique $(U_3 - U_2)/M$ et le travail massique W_{23}/M qui est fourni à la turbine.
3. La turbine entraînant l'alternateur possède dans ce cas un débit massique $q_m = 4 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$. Calculez la puissance P développée par la turbine (rappel : les watts sont des $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$).

Rép : 1 : 2800 kJ/kg ; -1200 kJ/kg ; 2 : - 1600 kJ/kg ; - 1600 kJ / kg ; 3 : 6400 kW.

Exercice 4 : enthalpie massique

On donne le diagramme enthalpique massique de la vapeur d'eau sous différentes pressions :

Calculer la chaleur Q_{12} à apporter à 1 kg de vapeur d'eau pour élever sa température de 200°C à 300°C sous la pression constante de 1 bar.

Rép : ≈ 196 kJ

¹⁶ Un "liquéfacteur" en fait !

