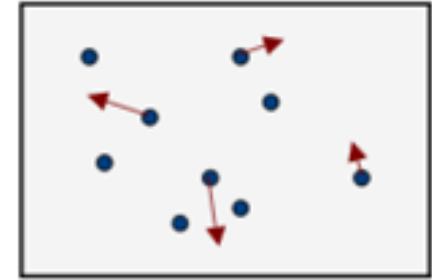


Chapitre 4: Gaz parfait et réel

Définition d'un gaz parfait

Un gaz est formé de particules (molécules) électriquement neutres, en mouvement incessant.

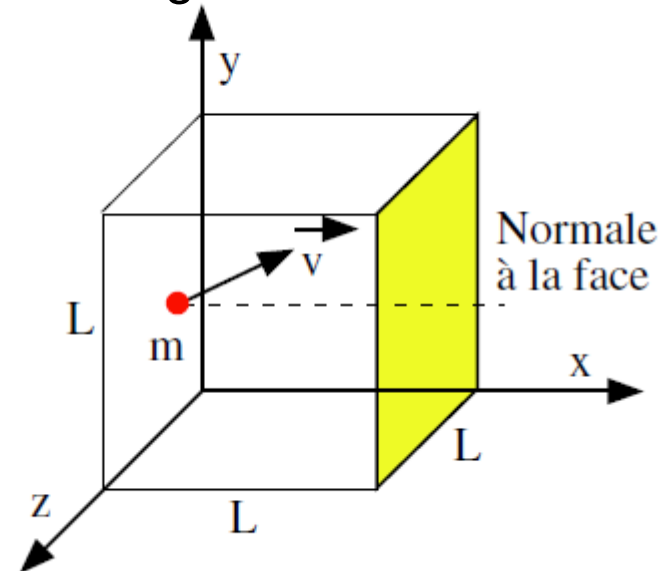


Dans le cas d'un gaz parfait:

- ☐ Les dimensions des molécules sont infiniment petites devant les distances intermoléculaires.
- ☐ Les molécules n'exercent entre elles aucune forces en dehors des chocs: les forces intermoléculaires sont supposées nulles
- ☐ Bonne approximation si le gaz est dilué (pression faible)

Du microscopique au macroscopique

- ❑ L'approche microscopique décrit le comportement individuel des constituants d'un système (atomes, molécules, particules).
 - ❑ L'approche macroscopique ne s'intéresse qu'au comportement de l'ensemble des constituants du système, à une échelle facilement accessible à l'être humain
 - ❑ Nous considérons N molécules identiques, à l'état gazeux dans un volume V . Elles constituent un modèle de gaz parfait.
- Nous allons tenter de déterminer
- La relation existant entre l'énergie cinétique, la température, la vitesse et la pression.



Energie interne et température

Energie interne:

Dans le volume V contenant le gaz parfait, il n'y a pas d'énergie potentielle d'interaction. La seule énergie qu'il contient est donc d'origine cinétique.

$$\langle E_{cin} \rangle = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

● *Équipartition* de l'énergie :

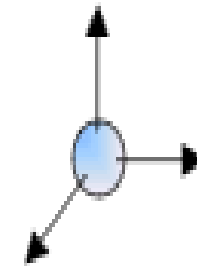
En physique statistique, on montre qu'à l'équilibre et sous certaines conditions, l'énergie d'un système se répartit uniformément entre les différents « degrés de liberté », et que l'on a :

$$\text{énergie par degré de liberté} = \frac{1}{2} k_B T$$

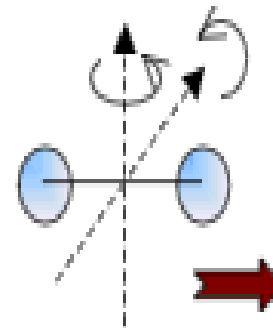
Energie interne et température

- Gaz monoatomique (He, Ne...) :
3 degrés de liberté de translation
pour chacune des N molécules

$$E_{\text{int}} = N \times \frac{3}{2} k_B T$$



- Gaz diatomique (H_2 , O_2 , N_2 ...) : 3 degrés de liberté de translation + 2 degrés de liberté de rotation pour chacune des N molécules



$$E_{\text{int}} = N \times \frac{5}{2} k_B T$$

Energie interne et température

Température cinétique

La température n'est finalement rien d'autre que l'énergie cinétique des particules constituant le gaz (molécules)

$$\overline{E_{int}} = \frac{3}{2}KT = \frac{1}{2}mu^2$$

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$e_{c \text{ /liberté}} = \frac{1}{2} \times 1,38 \times 10^{-23} \times 300 = 2,07 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Mole et masse molaire

- Énergie d'une molécule très faible : $k_B \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Mais il y a BEAUCOUP de molécules dans la matière macroscopique !

- 1 mole = quantité de matière, en nombre de particules, telle que 12 grammes de « carbone 12 » contient 1 mole d'atomes de ^{12}C

1 mole = « nombre d'Avogadro » : $\mathcal{N} \simeq 6.022 \cdot 10^{23}$

- Masse molaire d'un composé chimique
= masse d'une mole de ce composé (notée M) $M(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g/mol}$

exemples : $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$

$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$ $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g/mol}$

- À l'échelle macroscopique, 1 mole de matière à la température T a pour énergie cinétique : $R = k_B \times \mathcal{N} \simeq 8.314 \text{ JK}^{-1}$

R est appelé : « constante des gaz parfaits »

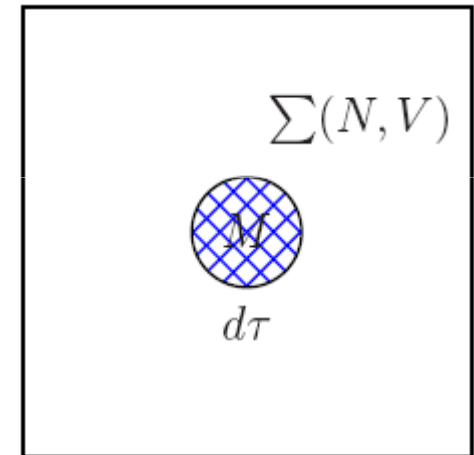
Pression cinétique

La pression du gaz est uniquement due aux chocs des molécules, de masse m , sur les parois. On rappelle que la pression $P(M)$ au point M est défini par:

$$P(M) = \frac{dF}{dS}$$

Avec : dF l'intensité de la force moyenne exercée au point M .
 dS la surface élémentaire entourant le point M .

$$d\vec{F} = -P(M)d\vec{S} = -P(M)dS\vec{n}$$



où dS est un élément de surface quelconque entourant le point M , et \vec{n}
un vecteur unitaire normale à la surface dS **orienté vers l'extérieur**

On appelle la densité particulaire au point M qu'on note n^* le nombre de particules par unité de volume

$$n^* = \frac{dN}{d\tau} \implies N = \iiint_V n^* d\tau$$

Cas particulier : Si le système Σ est homogène alors la densité particulaire n^* est constante et par conséquent :

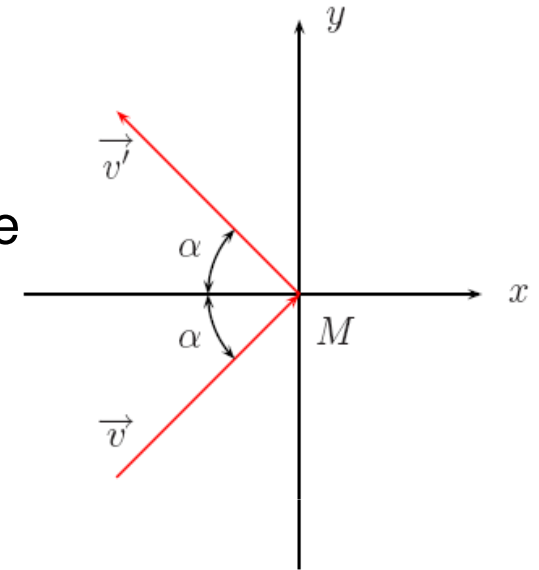
$$n^* = cte \implies N = n^* V$$

Déterminons la force que subit une particule lors du son choc avec la parois de Σ

$$\vec{f}_{\Sigma \rightarrow P} = m \vec{a} \implies \vec{f}_{\Sigma \rightarrow P} = m \frac{\Delta \vec{v}}{\Delta t}$$

Puisque le choc est élastique alors il y a conservation de l'énergie cinétique de la particule avant et après le choc

$$\frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{1}{2} m \vec{v}'^2 \implies v = v'$$

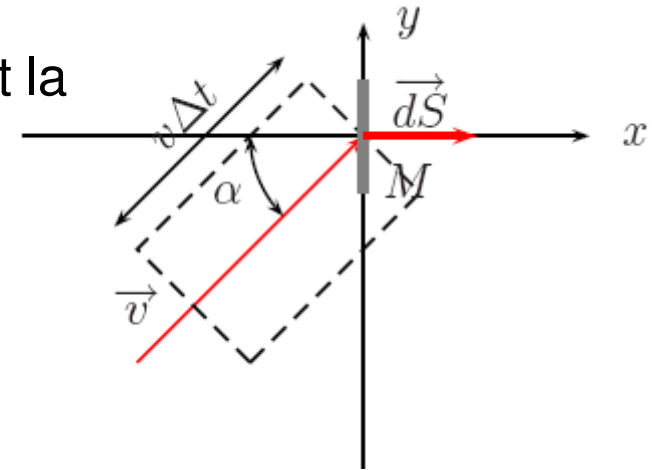


$$\Delta \vec{v} = \begin{vmatrix} -v' \cos \alpha \\ v' \sin \alpha \\ 0 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} v \cos \alpha \\ v \sin \alpha \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -2v \cos \alpha \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$\vec{f}_{\Sigma \rightarrow P} = -\frac{2mv \cos \alpha}{\Delta t} \vec{e}_x = -\vec{f}_{P \rightarrow \Sigma}$$

□ Le nombre dN de particules qui vont heurter une surface élémentaire dS entourant le point M pendant la durée Δt du choc

□ Les dN particules ayant choc pendant Δt avec dS sont contenu dans un cylindre de volume élémentaire



$$d\tau = \vec{dS} \cdot \vec{v} \Delta t = v dS \cos \alpha \Delta t$$

Le nombre de particules est :

$$dN = \frac{1}{2} n^* v dS \cos \alpha \Delta t$$

$$d\vec{F} = dN \vec{f}_{P \rightarrow \Sigma} = \frac{1}{2} n^* v dS \cos \alpha \Delta t \frac{2mv \cos \alpha}{\Delta t} \vec{e}_x$$

Sachant que $v_x = v \cos \alpha \implies \langle v_x^2 \rangle = \frac{u^2}{3}$

La vitesse quadratique moyenne

On suppose pour la suite que tous les particules du gaz se déplacent avec la **même vitesse égale à la vitesse quadratique u .**

On appelle vitesse quadratique moyenne **u** la racine carré de la valeur moyenne du carré de la vitesse :

$$u^2 = \langle \vec{v}^2 \rangle = \langle \vec{v}_x^2 \rangle + \langle \vec{v}_y^2 \rangle + \langle \vec{v}_z^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \langle \vec{v}_x^2 \rangle = \langle \vec{v}_y^2 \rangle = \langle \vec{v}_z^2 \rangle = \frac{u^2}{3} \quad \text{Voir exercice}$$

Le tableau donne les valeurs de la racine carrée de la vitesse quadratique moyenne pour quelques gaz à la température ambiante.

$$T = 300 \text{ K}$$

Gaz	Masse molaire [g/mol]	$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ [m/s]	Gaz	Masse molaire [g/mol]	$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ [m/s]
H ₂	2,02	1920	N ₂	28,0	517
He	4,0	1370	O ₂	32,0	483
Vapeur H ₂ O	18,0	645	CO ₂	44,0	412

Equation d'état d'un gaz parfait

$$d\vec{F} = \frac{1}{3}mn^*u^2dS\vec{e}_x \quad \Rightarrow \quad P(M) = \frac{1}{3}mn^*u^2$$

Cette pression est liée à une grandeur cinétique (la vitesse), elle est nommée **pression cinétique**

$$n^* = \frac{N}{V} \Rightarrow PV = \frac{1}{3}mNu^2 = n\frac{1}{3}m\mathcal{N}_A u^2$$

- on obtient l'équation d'état sous sa célèbre forme : $PV = nRT$

NB: n est ici le nombre de moles, c'est-à-dire : $n = \frac{m}{M}$
 \searrow masse molaire

Exercice : Théorie cinétique du gaz parfait. Vitesse quadratique

Un gaz parfait, formé de molécules neutres, occupe, à la température uniforme T , un volume V , sous la pression P . On désigne par n la densité particulaire (c'est-à-dire le nombre de particules par unité de volume) et par K la constante de Boltzmann.

- 1- Exprimer la pression du gaz en fonction des seules données, n , K et T .
- 2- Rappeler la formule donnant la pression d'un gaz composé de particules monoatomiques, de masse m , en fonction de n , m et de la vitesse quadratique moyenne U des particules.
- 3- En déduire l'énergie cinétique d'une particule en fonction de K et T .
- 4- Exprimer la vitesse quadratique moyenne en fonction de M , R , T , M étant la masse molaire du gaz et R la constante du gaz parfait relative à une mole.

Application : On donne $P = 3,3 \cdot 10^{-3}$ mmHg, $T = 273$ K ; $K = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K ; $M = 20$ g ; $R = 8,32$ S.I.

- 5- Calculer la densité particulaire, l'énergie cinétique d'une particule en électronvolts, la vitesse quadratique moyenne pour le néon.

On retient qu'un gaz parfait est un gaz qui suit la première et la deuxième loi de Joule.

1^{ere} loi de joule :

*L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température :
c'est à dire $U(T, V) = U(T)$*

$$dU = C_V dT \text{ donc :}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

2^{eme} loi de joule :

On a : $H = U + PV$ et $PV = nRT$ donc

$H = U(T) + nRT = H(T)$ enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$dH = C_P dT \text{ donc :}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Relation de Mayer

$$C_P - C_V = nR$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad ; \quad C_P = \frac{5}{2}nR \quad ; \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

$$C_V = \frac{5}{2}nR \quad ; \quad C_P = \frac{7}{2}nR \quad ; \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.4$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad ; \quad C_P = \frac{\gamma}{\gamma - 1}nR$$

Loi de Laplace

$$\left. \begin{array}{l} dU = C_V dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT \\ nR dT = d(PV) \end{array} \right\} \Rightarrow dU = \frac{1}{\gamma - 1} d(PV)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow \delta Q = dU - \delta W$$

$$\delta Q = \frac{1}{\gamma - 1} d(PV) + PdV$$

$$\delta Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P dV + \frac{1}{\gamma - 1} V dP$$

□ Pour une transformation adiabatique d'un gaz parfait ($\delta Q = 0$) on a donc :

$$PV^\gamma = cte \implies TV^{\gamma-1} = cte \implies P^{1-\gamma} T^\gamma = cte$$

□ le travail d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait :

$$\Delta U = W_{ad} = C_v(T_f - T_i) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_f - T_i)$$

Gaz réel

Introduction

L'étude expérimentale d'un gaz passe par le tracé de ses isothermes à diverses températures

Si les premières expériences sur la compressibilité isotherme des gaz au 17^e siècle, ont conduit à la loi de Mariotte, $PV = Cte$, des études plus poussées ont mis en évidence, dès le 19^{ème} siècle, les écarts présentés par les gaz réels par rapport au gaz parfait

Deux diagrammes sont principalement utilisés pour représenter l'état d'un gaz : les diagrammes de **Clapeyron (p,V)** et **d'Amagat (pV,V)**.

Pour un gaz parfait, les **isothermes** sont des **hyperboles** d'équation

$$pV = nRT$$

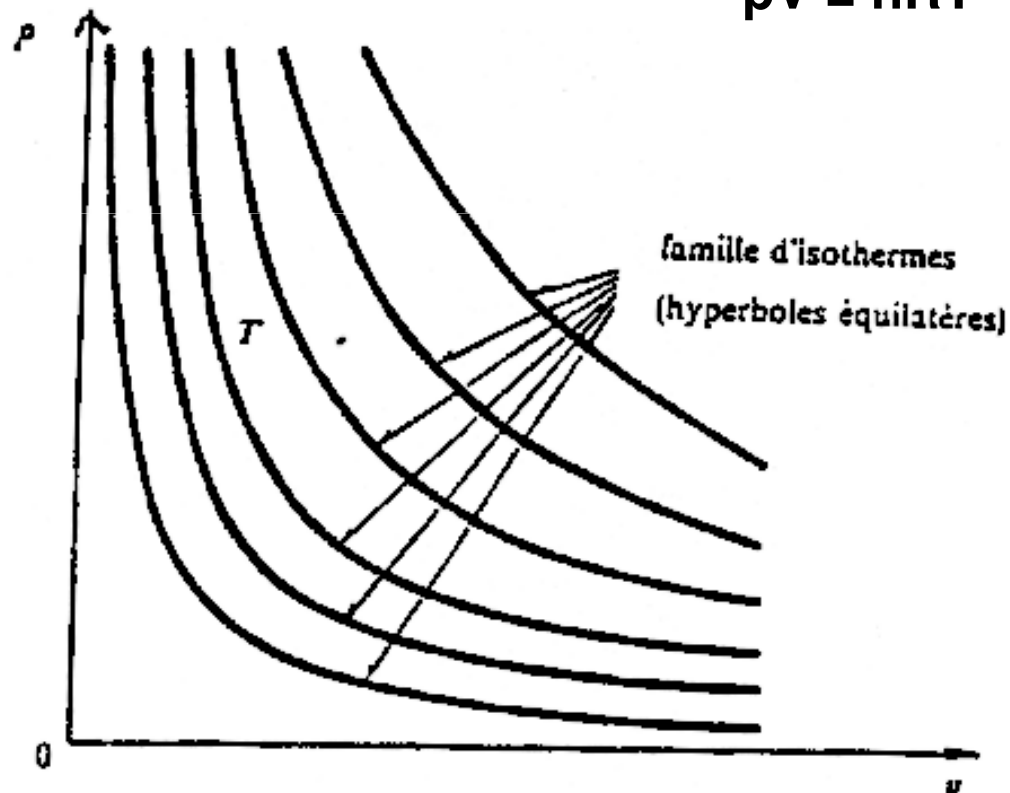


Diagramme de Clapeyron du gaz parfait

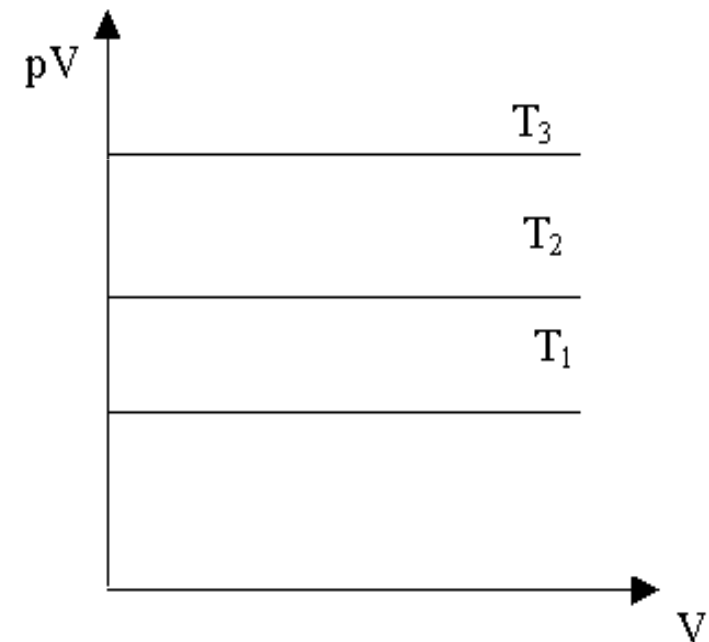
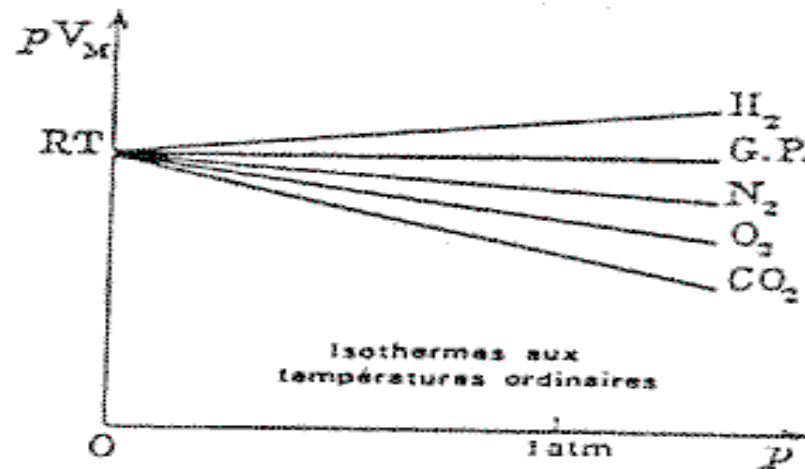


Diagramme d'Amagat du gaz parfait

Déviations d'un gaz réel par rapport au gaz parfait



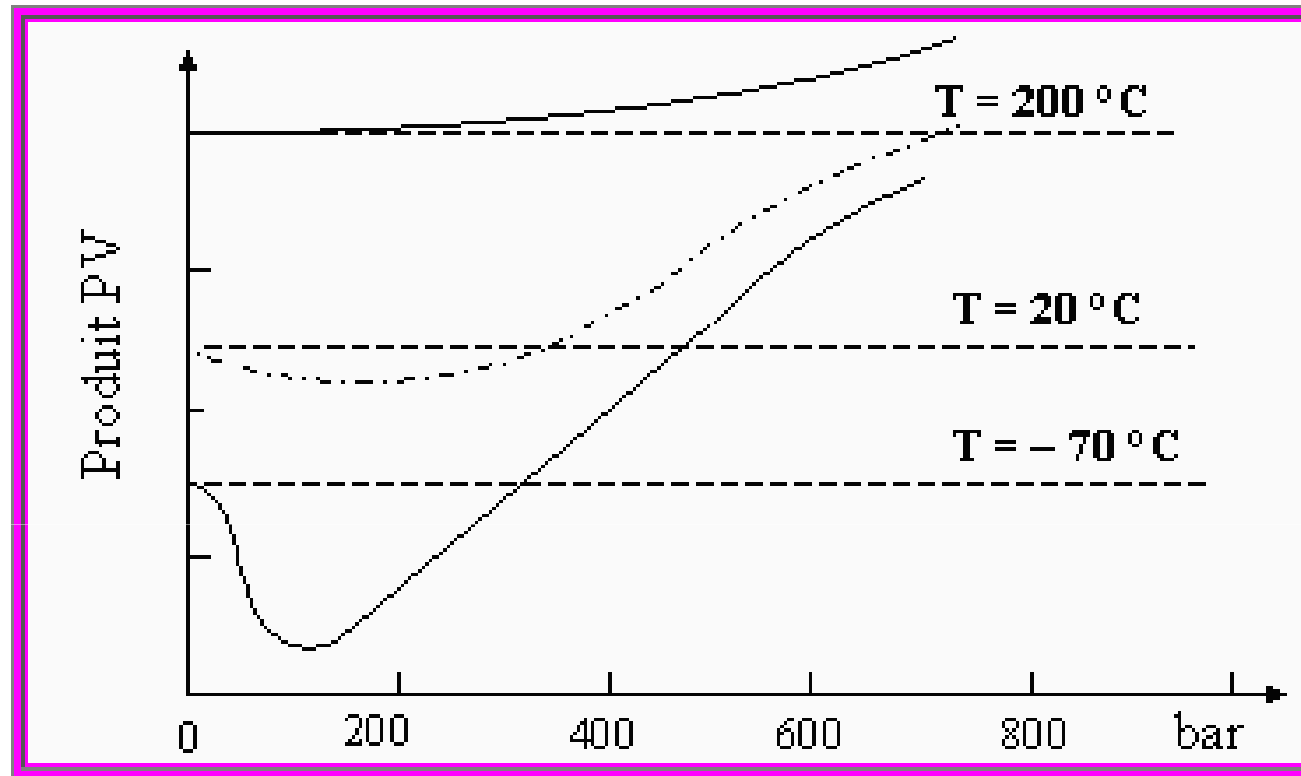
Comportement de gaz réels

Dans le diagramme d'Amagat $PV = f(P)$ est une droite horizontale.

Pour un gaz réel $PV = f(P)$ est une courbe qui coïncide avec celle du gaz parfait en faible pression ($P \rightarrow 0$) (ou à volume infini ($V \rightarrow \infty$))

Conclusion : Tout gaz réel tend vers un gaz parfait à pression faible ou à volume infini

Gaz réel



Le comportement de quelques gaz réels est représenté dans un diagramme d'Amagat , on y constate que :

- aux **pressions élevées** $> 1\text{ atm}$, les gaz réels s'écartent notablement du gaz parfait (courbe horizontale G.P.)
- si la pression $p \sim 0$, toutes les courbes convergent vers un seul point RT

L'effet de covolume

Afin d'expliquer les écarts précédemment observés, on peut raisonnablement proposer une première correction à la loi de BOYLE-MARIOTTE. En effet, si V est le volume du réacteur dans lequel est confiné l'échantillon,

le volume réellement disponible dans lequel se meuvent les molécules doit être corrigé pour l'espace occupé par les molécules elles-mêmes

Le volume disponible devient égale à $V - b$, b étant le volume réel des molécules, ce que l'on nomme aussi le **covolume**. Le produit PV devient

$$\text{donc : } P (V - b) = n R T$$

n est le nombre de moles contenues dans l'échantillon gazeux, R est la constante des gaz parfaits et T la température en kelvin.

Les interactions intermoléculaires

Une deuxième correction peut facilement être apportée. En effet, les molécules réelles sont en interaction les unes avec les autres.

Cela est d'autant plus évident que ces molécules portent des moments dipolaires. Sans porter de charges électriques, elles sont alors formées de régions plus fortement chargées positivement et d'autres plus fortement chargées négativement. Ces régions vont s'attirer ou au contraire se repousser mutuellement. Si r est la distance entre les molécules, l'énergie potentielle attractive E_{attr} est de la forme :

$$E_{\text{attr}} = -b / r^6$$

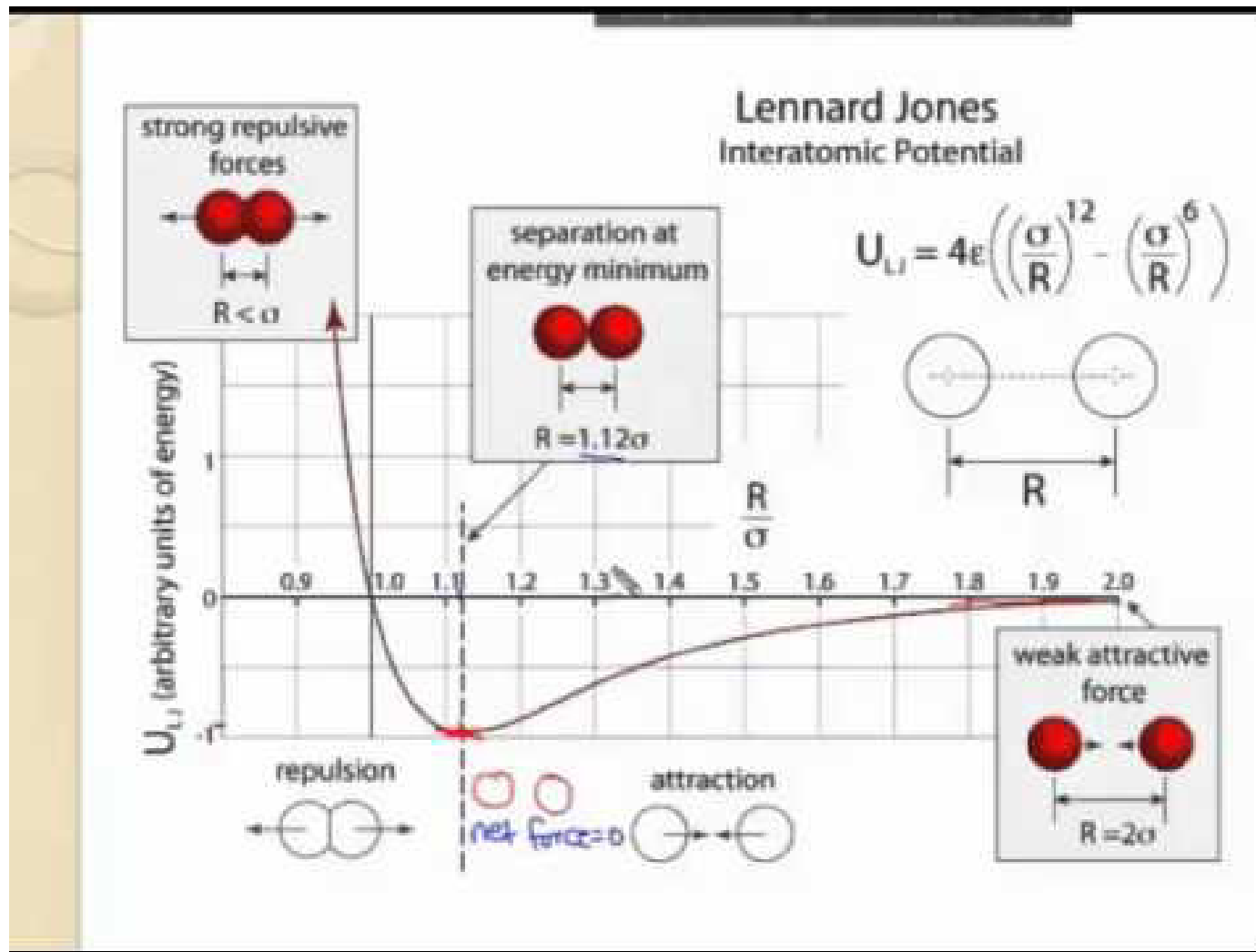
L'énergie répulsive $E_{\text{rép}}$ est de la forme :

$$E_{\text{rép}} = a / r^{12}$$

L'énergie potentielle d'interaction $E_{\text{interaction}}$

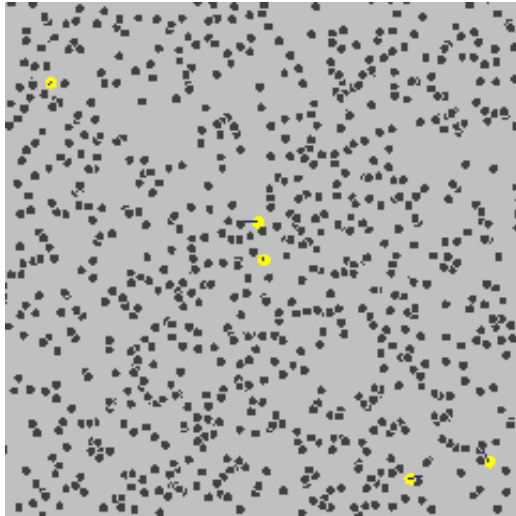
est donc :

$$E_{\text{interaction}} = a / r^{12} - b / r^6$$

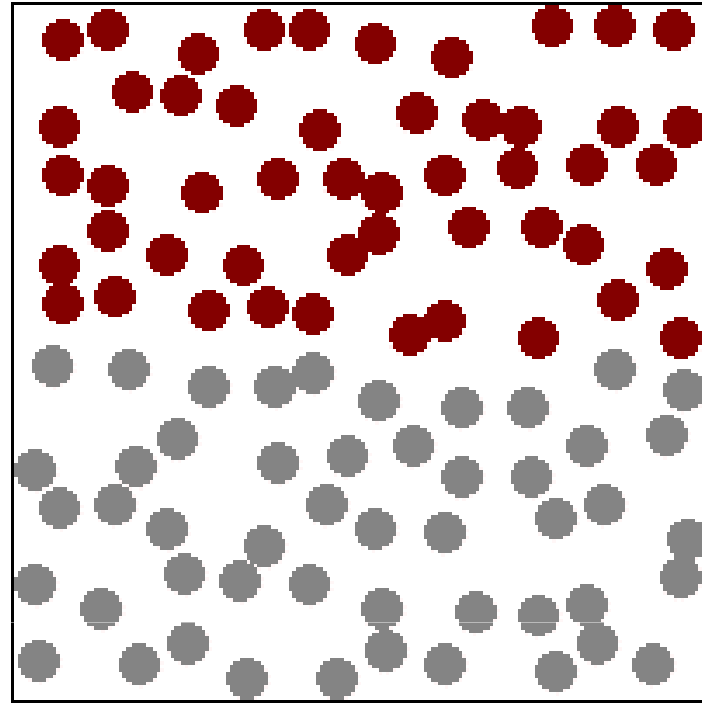


La répulsion fait que deux atomes, proches l'un de l'autre, ne peuvent pas se superposer complètement.
Donc chaque atome a un volume impénétrable dont le diamètre est à peu près σ

Vparfait



V réel



$$PV_{parfait} = nRT$$

$$V_{parfait} < V_{réel}$$

$$PV_{réel} \frac{V_{parfait}}{V_{réel}} = nRT$$

$$\frac{PV_{réel}/n}{RT} = \frac{V_{réel}/n}{V_{parfait}/n} = Z$$

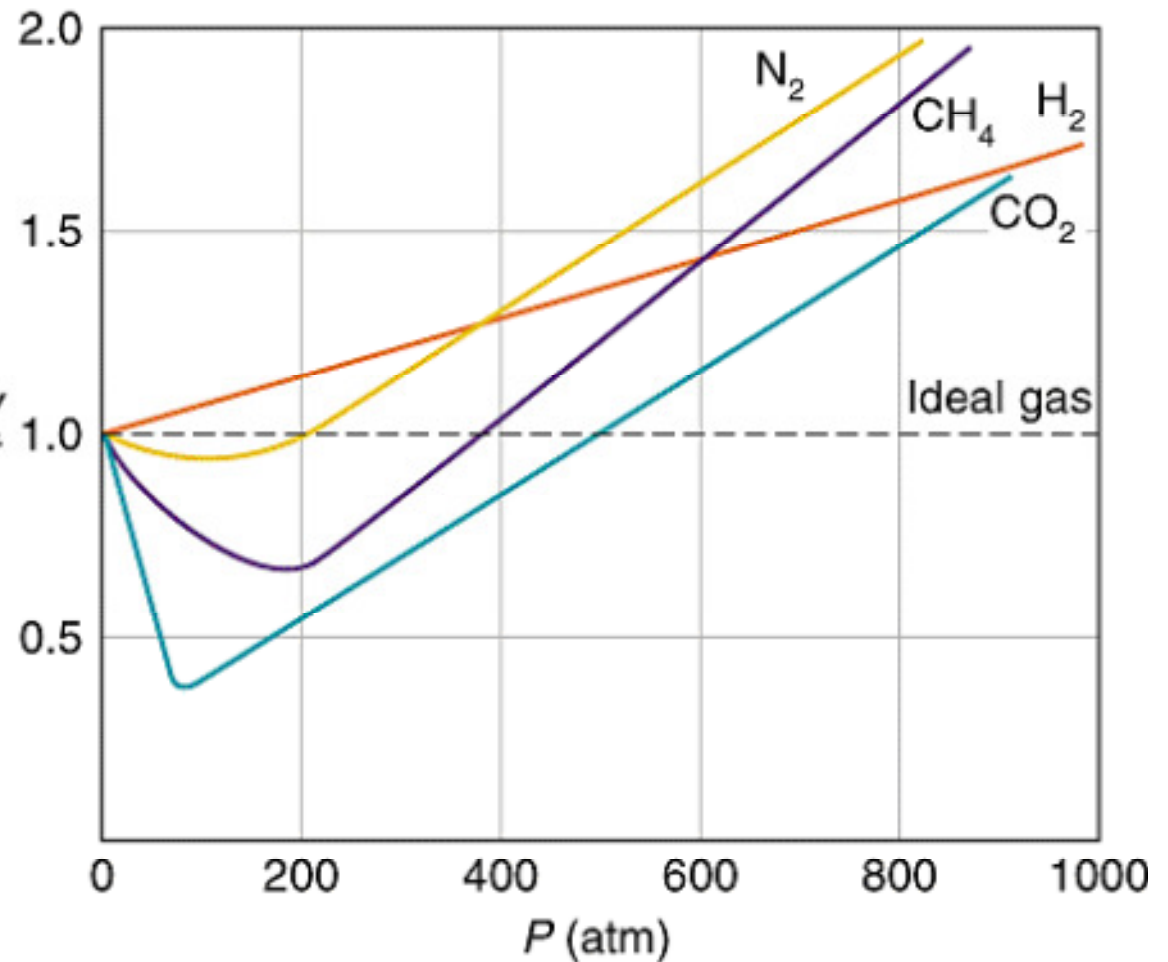
$$\frac{V_{réel}}{V_{parfait}} = \frac{V_{réel}/n}{V_{parfait}/n} = Z$$

Diagramme de compressibilité

Facteur de compressibilité

$$Z = \frac{V_{\text{réel}}}{V_{\text{parfait}}}$$

$$\frac{PV}{RT}$$



$$PV = ZnRT$$

$$Z = \frac{V_{\text{réel}}/n}{V_{\text{parfait}}/n} = A + B \frac{1}{V/n} + C \frac{1}{(V/n)^2} + D \frac{1}{(V/n)^3} + \dots$$

A, B, C, \dots sont des coefficients du viriel

$$PV = nRT \left(A + B \frac{1}{V/n} + C \frac{1}{(V/n)^2} + \dots \right)$$

Gaz parfait: $A = 1, \quad \text{et} \quad B = C = D \dots = 0$

Valeurs expérimentales de Z pour gaz de ^{40}Ar

	A	B	C
pression P (atm)	facteur de compressibilité Z		
1	$1 - 0,00064 + 0,00000 + \dots (+0,00000)$		
10	$1 - 0,00648 + 0,00020 + \dots (-0,00007)$		
100	$1 - 0,06754 + 0,02127 + \dots (-0,00036)$		
1000	$1 - 0,38404 + 0,68788 + \dots (+0,32272)$		

Valeur des corrections des coefficients du viriel apportée au facteur de compressibilité pour l'argon à 25°C

à 10 atm, la correction apportée par le troisième coefficient C (0,00020) est encore marginale et la correction de B reste faible.

A 100 atm, les corrections de B et C sont significatives, mais suffisent.

à 1000 atm, non seulement les corrections de B et C sont très importantes mais elle sont insuffisantes car le reste à corriger est du même ordre de grandeur (+0,32272).

Equation de VAN DER WAALS

Pour tenir compte de ces interactions entre les molécules gazeuses, VAN DER WAALS a introduit une correction au terme P de l'équation de BOYLE MARIOTTE sous la forme:

$$P + a / V^2$$

Le terme en V^2 qui se trouve au dénominateur permet de traduire que, pour une quantité fixe de gaz, plus le volume est grand et plus les molécules sont éloignées les unes des autres. Il en résulte que cette correction est d'autant plus faible que le volume est grand.

En résumé, les deux précédentes corrections transforment la loi de BOYLE-MARIOTTE sous la forme de la loi de VAN DER WAALS :

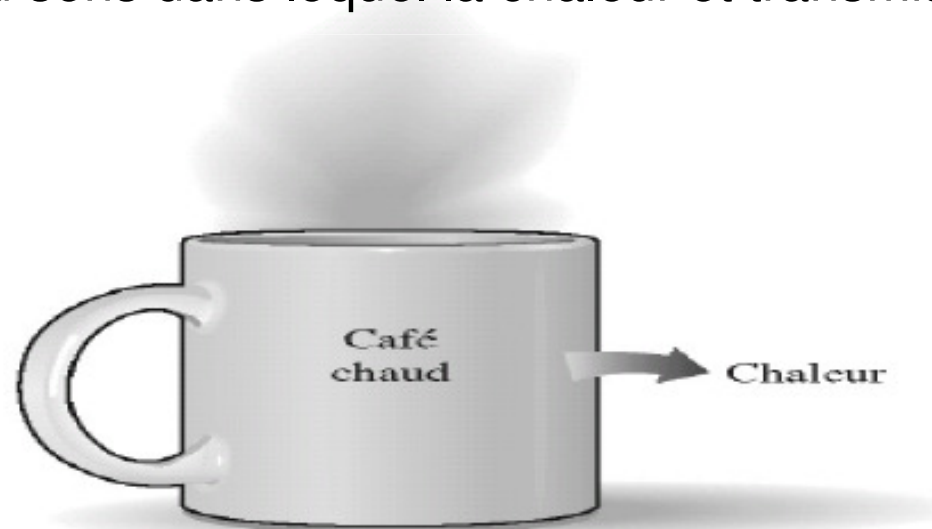
$$(P + a / V^2) (V - b) = n R T$$

Chapitre 5:

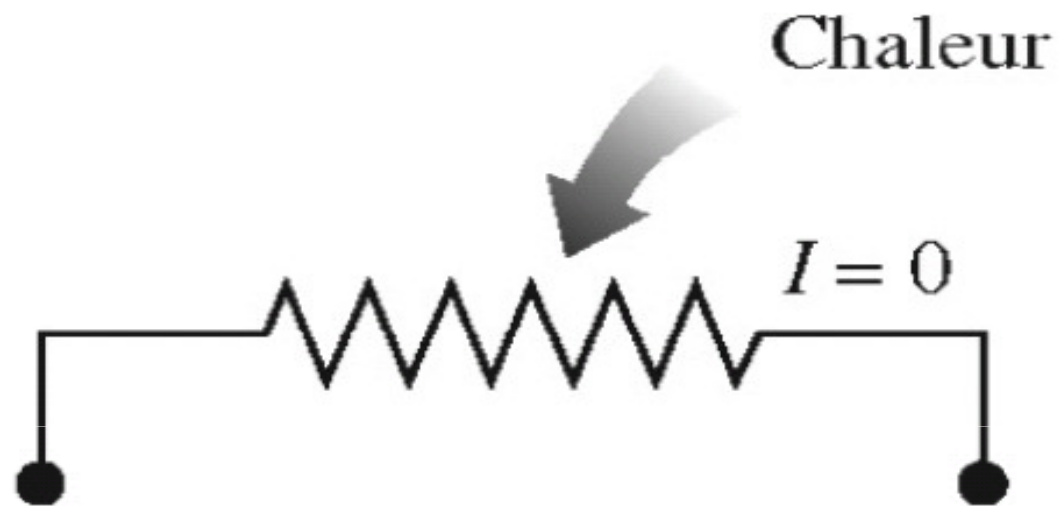
Second principe de la thermodynamique

Insuffisance du 1^{er} principe de la thermodynamique

Il existe un sens naturel d'évolution pour plusieurs phénomènes courants. Le premier principe de la thermodynamique n'impose aucune restriction quant au sens dans lequel la chaleur est transmise ou travail effectué



La tasse ne se réchauffe pas dans un environnement plus froid.



Transmettre de la chaleur au fil ne restitue pas le courant électrique

Utilité du second principe

- ☐ Prédire le sens d'une évolution
- ☐ Déterminer le meilleur rendement possible de cycles, machines et systèmes
- ☐ Déterminer quantitativement les irréversibilités qui réduisent le rendement

Énoncés non mathématiques du second principe

Les faits expérimentaux, à l'origine du second principe, ont tous montré l'impossibilité de réaliser une certaine transformation.

Énoncé de Clausius

Une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée intégralement (c'est-à-dire sans dépense d'énergie) d'une température basse à une température plus élevée.

En d'autres termes, il est impossible de construire une machine, fonctionnant suivant un cycle, qui n'aurait d'autre effet que de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps plus chaud.

Le transfert d'énergie, sous forme de chaleur, d'un corps froid vers un corps plus chaud ne peut se réaliser spontanément, il faut donc un apport extérieur d'énergie.

Énoncé de Kelvin Planck

Il est impossible de prélever une quantité de chaleur d'un milieu et de la transférer intégralement en travail.

Ainsi, on ne peut construire un moteur qui pomperait l'énergie calorifique du milieu considéré et la transformerait complètement en travail. S'il n'en était pas ainsi, on pourrait construire des moteurs de navire qui extrairaient l'énergie calorifique de l'eau de mer et la transformeraient en énergie mécanique, propre à faire avancer le navire!

Ce mouvement perpétuel imaginaire est appelé mouvement perpétuel de seconde espèce.

On peut donc conclure:

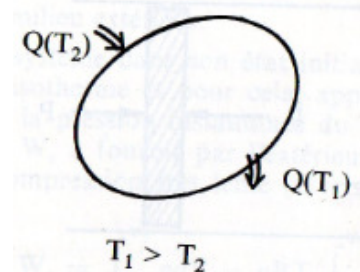
Le mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible, car contraire au second principe de la thermodynamique.

Enoncé mathématique du second principe

1- Imaginons un cycle (figure ci-contre) au cours duquel un corps **A** prendrait une certaine quantité de chaleur à un réservoir à température T_2 et la cèderait à un réservoir à température $T_1 > T_2$, revenant ainsi à son état initial. Dans un tel cycle, la quantité de chaleur Q est passé gratuitement de T_2 à $T_1 > T_2$, ce qui est contraire à l'énoncé de Clausius; ce cycle est donc irréalisable.

Remarquons qu'au cours de ce cycle, le corps **A** a reçu Q à T_2 et cédé Q à T_1 donc :

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0 \quad \text{car} \quad T_1 > T_2$$



2- Imaginons ensuite qu'un corps **A** puisse, au cours d'un cycle, absorber de la chaleur à la seule source à température T et la transformer complètement en travail. Dans ce cycle, **A** ne fait que recevoir de la chaleur

$$\sum \frac{\delta Q}{T} > 0$$

Ce processus, violant le principe de Kelvin, est irréalisable.

Les deux types de processus précédents étant impossibles, on admet comme principe que, dans un cycle réel :

$$\sum \frac{\delta Q}{T} \text{ ne doit pas être positif}$$

Plus précisément, nous pouvons dès maintenant dire que nous considérerons dans la suite les cycles irréversibles, pour lesquels

$$\sum \frac{\delta Q}{T} < 0$$

et les cycles réversibles pour lesquels :

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Enoncé

Il existe une fonction d'état additive **S**, appelée fonction « entropie » dont la variation au cours d'une transformation élémentaire est donnée par la relation:

$$dS = \delta Q/T + \delta S_c$$

$\delta S_c = 0$ pour une transformation réversible
 $\delta S_c > 0$ pour une transformation irréversible

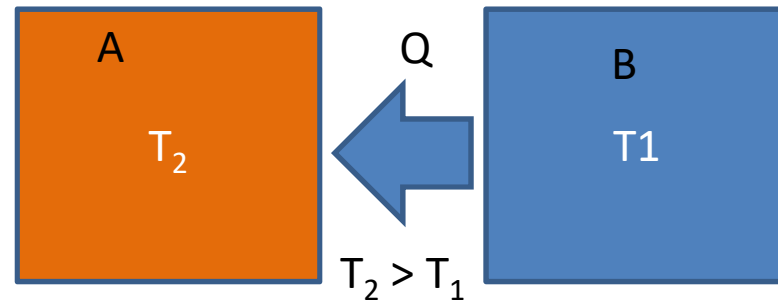
δQ : quantité de chaleur échangé par le système à la température T avec le milieu extérieur

$\delta Q/T$: entropie échangée par le système avec le milieu extérieur ne dépend pas du chemin suivi

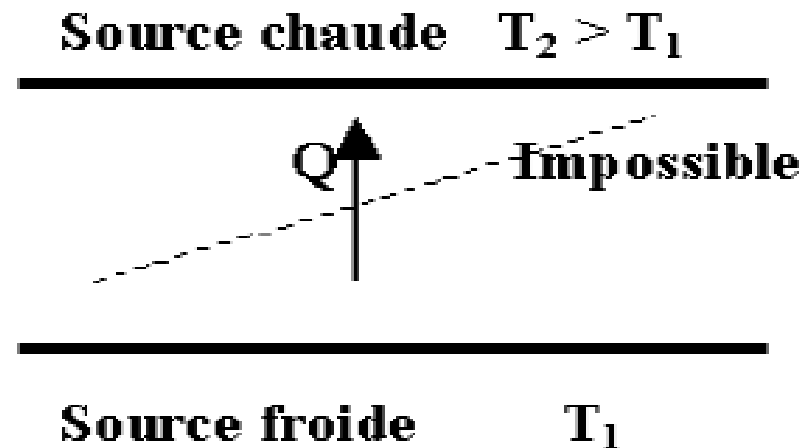
Par ailleurs, pour un système isolé évoluant spontanément pas forcément d'une manière réversible), On a $\Delta S \geq 0$

1^{ère} conséquence:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys.}} &= \Delta S_A + \Delta S_B \geq 0 \\ &= Q/T_2 - Q/T_1 \geq 0 \\ &\Rightarrow Q < 0\end{aligned}$$

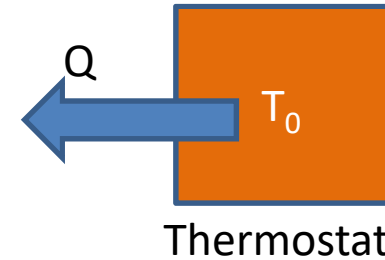


CC: Naturellement la chaleur migre des systèmes le plus chauds vers les systèmes le plus froids



Il est impossible de réaliser un appareil décrivant un cycle dont le seul effet serait de transférer une quantité de chaleur d'une source froide à une source chaude.

2^{ème} conséquence:



Cas d'un thermostat de température T_0

On imagine une transformation réversible: $\Delta S = Q/T_0$

Soit un système qui décrit un cycle monotherme en contact avec une seule source.

(thermostat + système) \cong système isolé. $\Delta S = \Delta S_{th} + \Delta S_{sys} \geq 0$

$$\Delta S_{th} = -Q/T_0$$

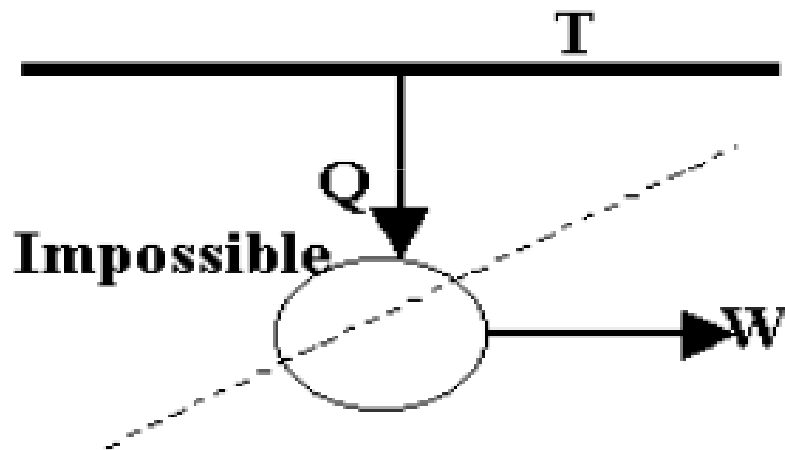
$$\Delta S = \Delta S_{sys} - Q/T_0 \geq 0 \Rightarrow \Delta S_{sys} \geq Q/T_0$$

Or la transformation est cyclique $\Delta S_{sys} = 0 \Rightarrow Q_{cycle} \leq 0$

D'après 1^{er} principe : $\Delta U = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$

$$\Rightarrow W_{\text{cycle}} = - Q_{\text{cycle}} \quad \Rightarrow W_{\text{cycle}} \geq 0$$

C'est le principe de Thomson - Kelvin



Aucun système ne peut accomplir un cycle et effectuer un travail sur l'environnement en recevant de la chaleur d'un seul réservoir.

Une transformation monotherme cyclique ne peut que consommer de l'énergie mécanique et céder de la chaleur: **un tel cycle dégrade l'énergie**

Cycle ditherme

On appelle cycle ditherme, un cycle duquel un système est en contact avec deux sources de chaleur: une source chaude de température T_c et une source froide T_f avec $T_f < T_c$

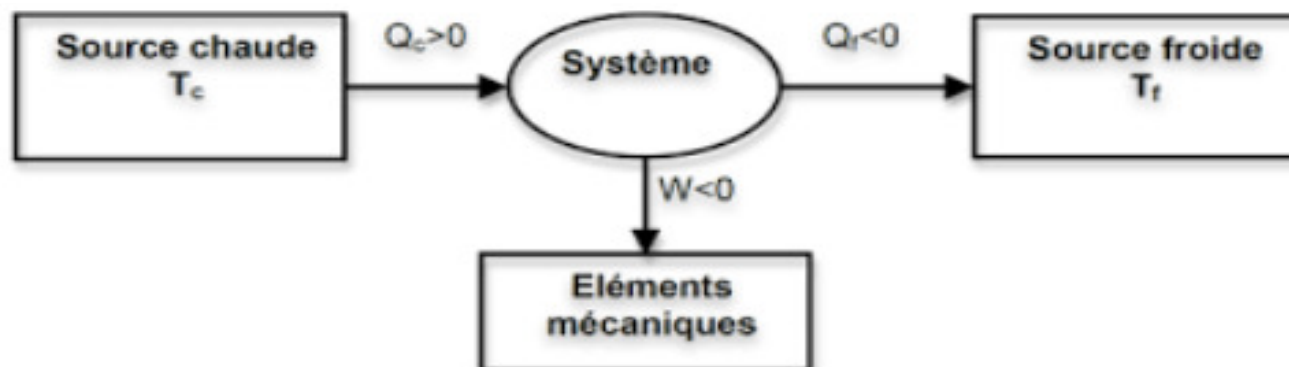
Les machines dithermes doivent respecter :

- le premier principe : $\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W + Q_1 + Q_2$, donc

$$W = -Q_1 - Q_2$$

- le second principe, lequel prend forme par l'inégalité de Carnot – Clausius :

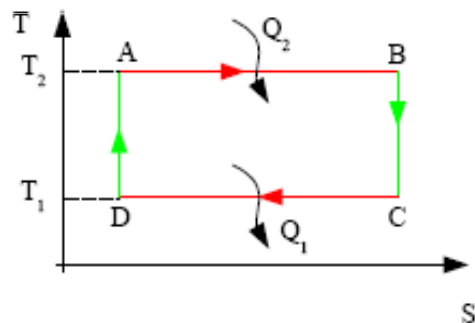
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$



CYCLE DE CARNOT MOTEUR

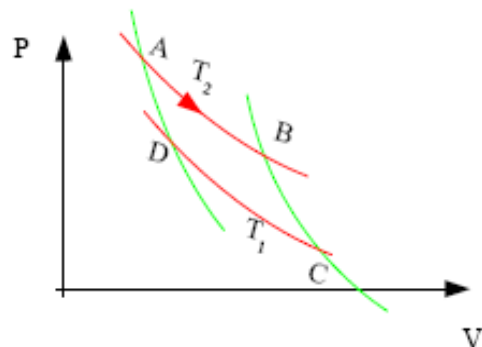
Un système quelconque décrit un cycle de Carnot s'il subit successivement, dans des conditions de réversibilité, les quatre transformations suivantes.

- ✓ Cycle diatherme (2 thermostats)
- ✓ Agent de transformation : fluide gaz parfait
- ✓ 2 isothermes réversibles
- ✓ 2 adiabathiques réversibles
- ✓ Deux représentations : P-V (Clapeyron) T-S (diagramme entropique)



Cycle réversible:

$$\Delta S = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad (\text{2ème principe})$$



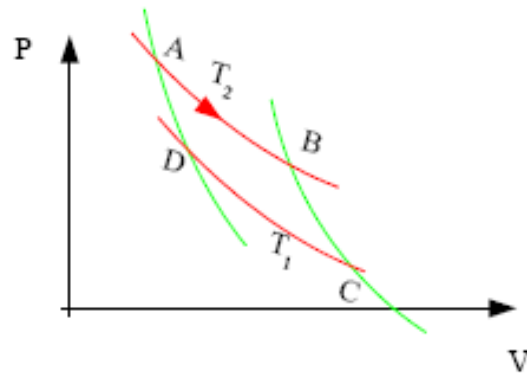
$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

$$U_A - U_A = 0 = (U_A - U_D) + (U_D - U_C) + (U_C - U_B) + (U_B - U_A)$$

$$U_i - U_j = Q_{j \rightarrow i} + W_{j \rightarrow i}$$

$$Q_{A \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow D} + \underbrace{\sum W_{i \rightarrow j}}_W = 0$$

$$Q_2 + Q_1 + W = 0$$



$$Q_2 = Q_{A \rightarrow B} = -W_{A \rightarrow B} = -\int_A^B P dV$$

$$\text{avec } P = \frac{nRT_2}{V} \rightarrow Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

$$\text{également } Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$$

$$\begin{aligned} T_2 > T_1 &\rightarrow |Q_2| > |Q_1| \rightarrow Q_1 + Q_2 > 0 \rightarrow W < 0 \quad \text{La machine fournit un travail} \\ \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} &\rightarrow |Q_2| > |Q_1| \end{aligned}$$

Le sens de parcours du cycle est important

- Sens *horaire* : $W < 0$: la machine produit un travail
- Sens *antihoraire* : $W > 0$: la machine consomme un travail

Si cycle réversible : $\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \boxed{\eta_m = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \text{ (Rendement de Carnot)}$

Le rendement η d'un moteur est le rapport entre le travail fourni par le moteur ($-W$) et la chaleur reçue de la source chaude.

Pour un moteur réversible :

$$\eta = \frac{-W}{Q_2}$$

$$\eta_{\text{rév}} = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Premier principe $W + Q_1 + Q_2 = 0$

Second principe $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

Si le cycle est irréversible

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \quad \text{avec,}$$

Donc, $\eta < 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{\text{rév}}$

Second principe $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

$$\frac{Q_1}{T_1} < -\frac{Q_2}{T_2} \Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} < -\frac{Q_2}{Q_1} \quad (Q_2 > 0) \Leftrightarrow \frac{Q_1}{Q_2} < -\frac{T_1}{T_2}$$

Le rendement η d'un moteur réel est inférieur au rendement ($\eta_{\text{rév}}$) du moteur réversible fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur.

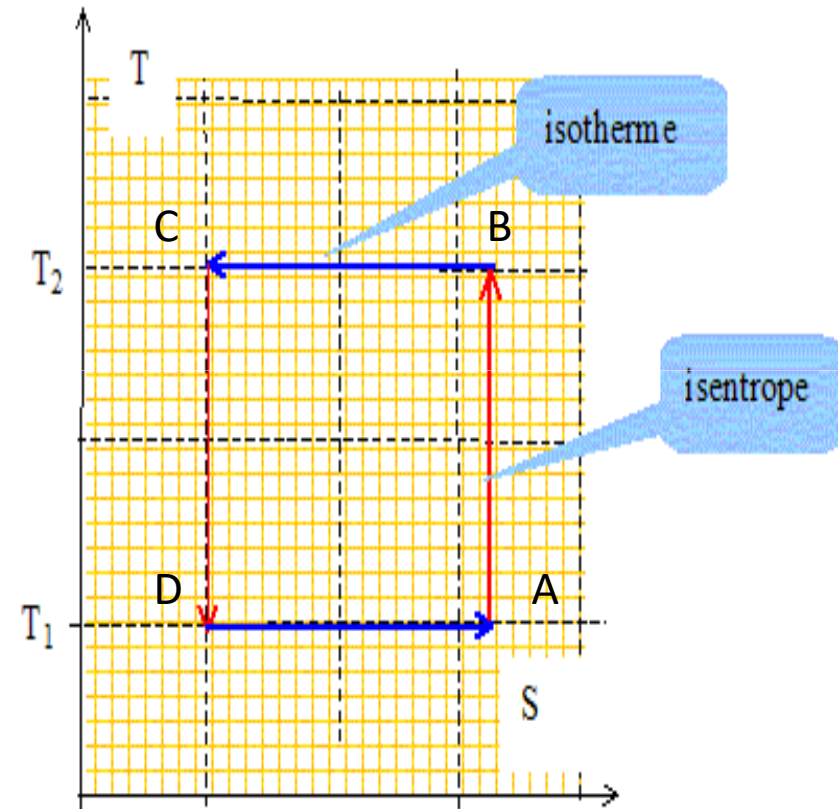
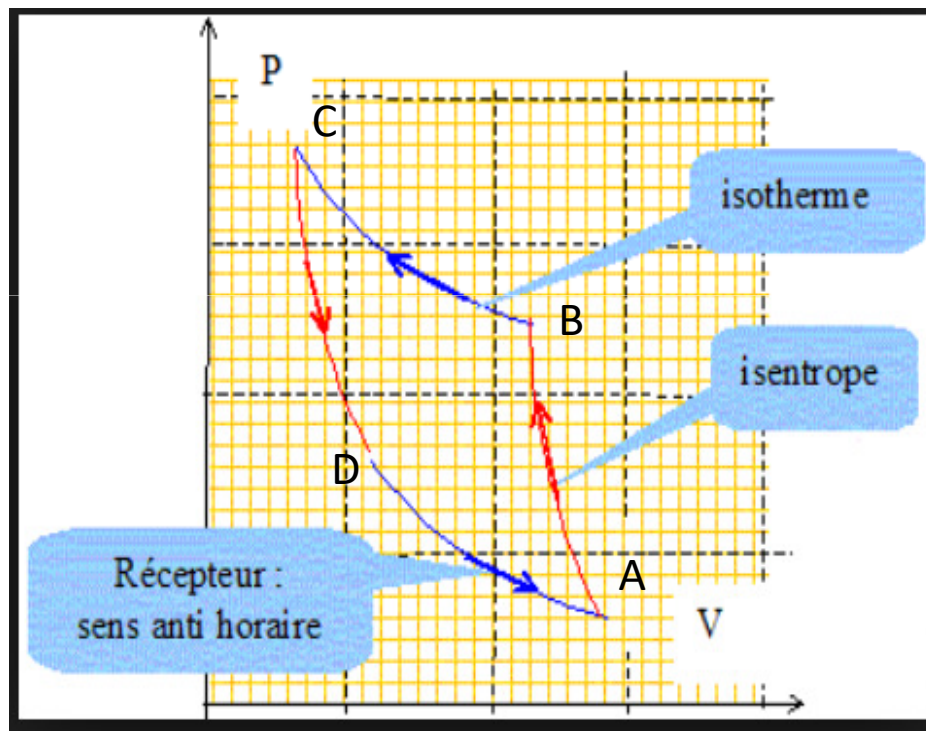
CYCLE DE CARNOT RECEPTEUR

C'est un cycle réversible au cours duquel le fluide subit:

- deux transformations isothermes
- deux transformations adiabatiques.

Le cycle de Carnot permet de transférer une certaine quantité de chaleur de la source froide à la source chaude en absorbant un certain travail.

Deux représentations (P,V) et (T, S)



Exercice: cycle irréversible monotherme

On dispose d'une seule source de chaleur à la température $T_A = 300 \text{ K}$.
on considère de l'hélium (supposé parfait), dans l'état initial A : volume $V_A = 10 \text{ L}$, pression $P_A = 1 \text{ atm}$, $T_A = 300 \text{ K}$.

On opère les transformations suivantes:

- transformation adiabatique réversible AB; à l'état B, le volume du gaz est $V_B = 20 \text{ L}$;
- transformation isochore BC amenant le gaz à la température T_A et à une pression $P_C < P_B$;
- transformation isotherme CA, ramenant le gaz aux conditions initiales.

1- Calculer, en joules, les travaux et les quantités de chaleur échangés au cours de chaque transformations.

2- Vérifier ainsi les conséquences du second principe de la thermodynamique, pour les transformations monothermes.

On donne $\gamma = 5/3$; $R = 8,33 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Chapitre 6

Entropie

Résumé: Qu'est – ce que l'entropie?

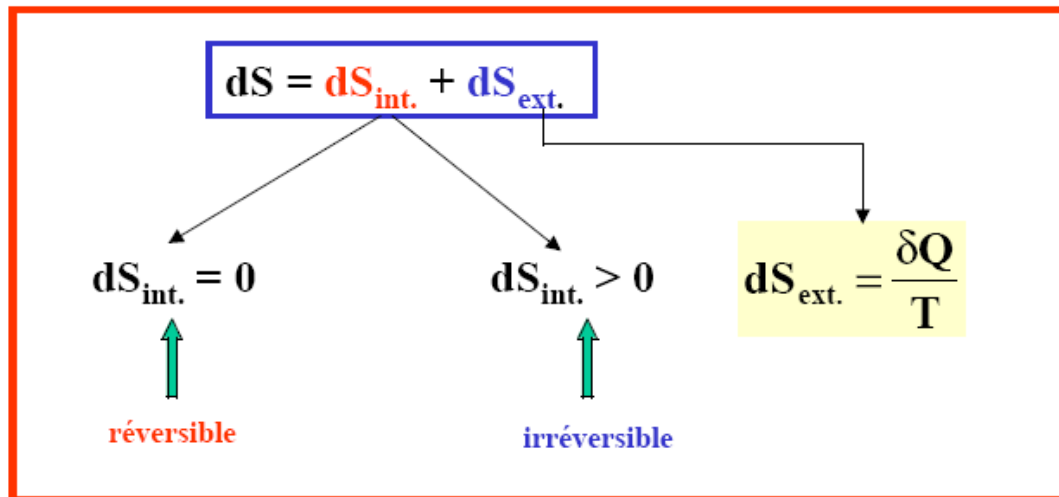
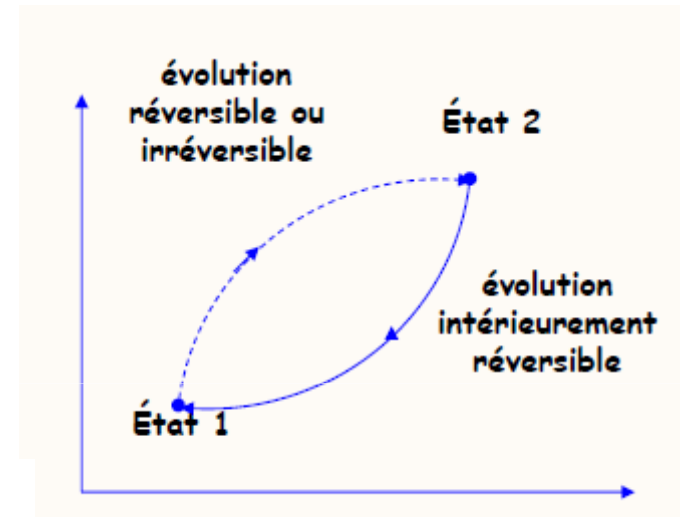
- L'entropie est une mesure du désordre moléculaire d'un système
- Une évolution peut se produire dans un sens et non dans n'importe quel sens;
- Une évolution se produit dans le sens qui obéit au principe de l'accroissement d'entropie, i.e $S_{\text{créé}} \geq 0$
- une évolution qui enfreint ce principe n'existe pas;
- L'entropie n'est pas conservée. Dans toute les évolutions réelles, l'entropie totale (le système et le milieu extérieur) augmente;
- Le rendement de tous les systèmes se détériorer en présence d'irrégularités.

Considérons le cycle formé d'une transformation réversible ou irréversible 1-2 et d'une transformation réversible 2-1. D'après l'inégalité de Clausius on a alors:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\Rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \underbrace{\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rév.int}}}_{S_1 - S_2} \leq 0$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \text{ou} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$



Transformation réversible	\Rightarrow	$dS = \frac{\delta Q}{T}$
Transformation irréversible	\Rightarrow	$dS > \frac{\delta Q}{T}$

Pour une évolution adiabatique ($\delta Q=0$): $\Delta S_{\text{sys, isolé}} = S_{\text{gén}} \geq 0$

Donc l'entropie d'un système isolé augmente toujours, ou reste inchangée pour une évolution réversible .

Si on combine le système et l'environnement pour former un système combiné isolé (sans interactions avec l'extérieur)

$$\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{env}} \geq 0 \quad (1)$$

Comme aucune évolution réelle n'est complètement réversible, l'équation (1) indique que l'entropie de l'univers augmente toujours, ou reste inchangée pour une évolution réversible.

Entropie d'un corps pur

Considérons une évolution réversible d'un système fermé. On a d'après le bilan d'énergie:

$$dU = \delta Q_{\text{int,rev}} - \delta W_{\text{int,rev}} \quad \text{or : } \delta Q_{\text{int,rev}} = Tds \quad , \quad \delta W_{\text{int,rev}} = PdV$$

$$\text{D'où } dU = TdS - PdV$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$Tds = du + Pdv \text{ ou encore } ds = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} \longleftarrow \text{Équation de Gibbs}$$

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + Pdv + vdP = Tds + vdP$$

$$Tds = dh - vdP \longrightarrow ds = \frac{dh}{T} - \frac{vdP}{T} \longleftarrow \text{Équation de Gibbs}$$

Ces deux relations permettent de calculer la variation de l'entropie d'un système en fonction de la variation d'autres variables thermodynamiques

Dans le cas des gaz parfaits on a: $du = c_v dT$ et $dh = c_p dT$ et l'équation d'état $Pv = RT$. Les relations Tds s'intègrent immédiatement pour donner:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \rightarrow s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \rightarrow s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Transformation isotherme

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Transformation isobare

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Transformation isochore

$$\Delta S = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Transformation adiabatique

$$\Delta S = 0$$

Application :

1. a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.

b) Calculer l'entropie créée.

2. Même question que celle de 1-a, mais la détente n'est plus isotherme, la température passant de 300K à 290K. On donne $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Solution

$$T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$W = - \int_1^2 P dV = -n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\text{Donc : } Q_{rev} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{rev}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 (8,314) \ln \frac{50}{30} = 8,52 \text{ J/K}$$

b) Entropie Créée :

$$\Delta S_{éch} = \int \frac{\delta Q_{éch}}{T_{éch}} = \frac{Q_{irr}}{T_{éch}} = - \frac{W_{irr}}{T_{éch}} = \frac{1}{T} \int_1^2 P_{ext} dV = \frac{P_{ext}}{T} (V_2 - V_1)$$

$$\text{On a: } P_1 V_1 = P_2 V_2 = n R T$$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{n R T}{V_2} \Rightarrow \Delta S_{éch} = \frac{n R T}{T V_2} (V_2 - V_1) = \frac{n R}{V_2} (V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{éch} = \frac{2(8,314)}{50} (50 - 30) = 6,68 \text{ J/K} \quad \Delta S_{Créée} = \Delta S_{sys} - \Delta S_{éch} = 8,52 - 6,68 = 1,84 \text{ J/K}$$

2. Variation d'entropie du système :

$$\Delta S_{sys} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{dU - dW}{T} = \int_1^2 \frac{n C_v dT}{T} + \int_1^2 \frac{n R T dV}{T V} = n \left(C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{sys} = 7,1 \text{ J/K}$$

Chapitre 7

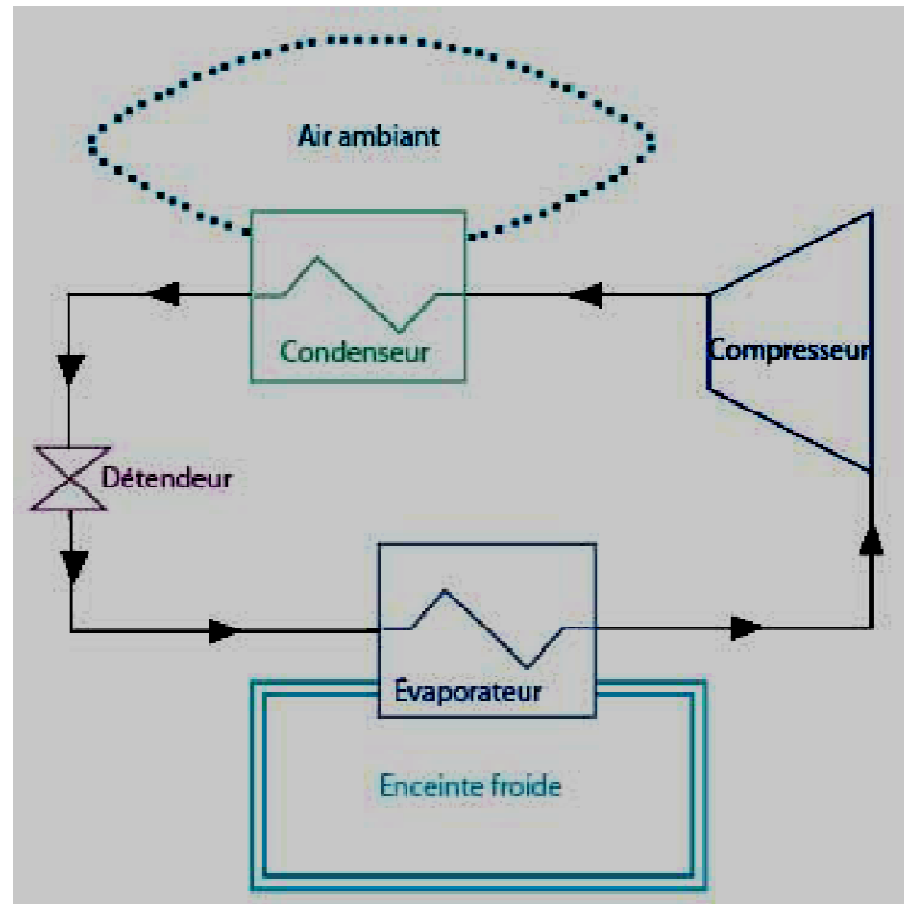
Machines thermiques

Machine frigorifique / Pompe à chaleur

Naturellement la chaleur migre des systèmes le plus chauds (plus agités) vers les systèmes les plus froids (moins agités).

La machine frigorifique / pompe à chaleur est un moyen d'inverser ce sens naturel du transfert: récupérer de la chaleur à la source froide puis la restituée à la source chaude

Appareils constituant l'installation



Une PAC ou une installation frigorifique est un système hermétiquement clos où le fluide va subir une succession de cycles en traversant les éléments suivants :

- **L'évaporateur** : c'est un échangeur immergé dans la source froide. Le fluide y entre à l'état liquide (ou partiellement vaporisé) et en sort à l'état de vapeur. Au cours de cette évolution, le fluide a absorbé une certaine quantité de chaleur inférieure ou égale à sa chaleur latente de vaporisation.

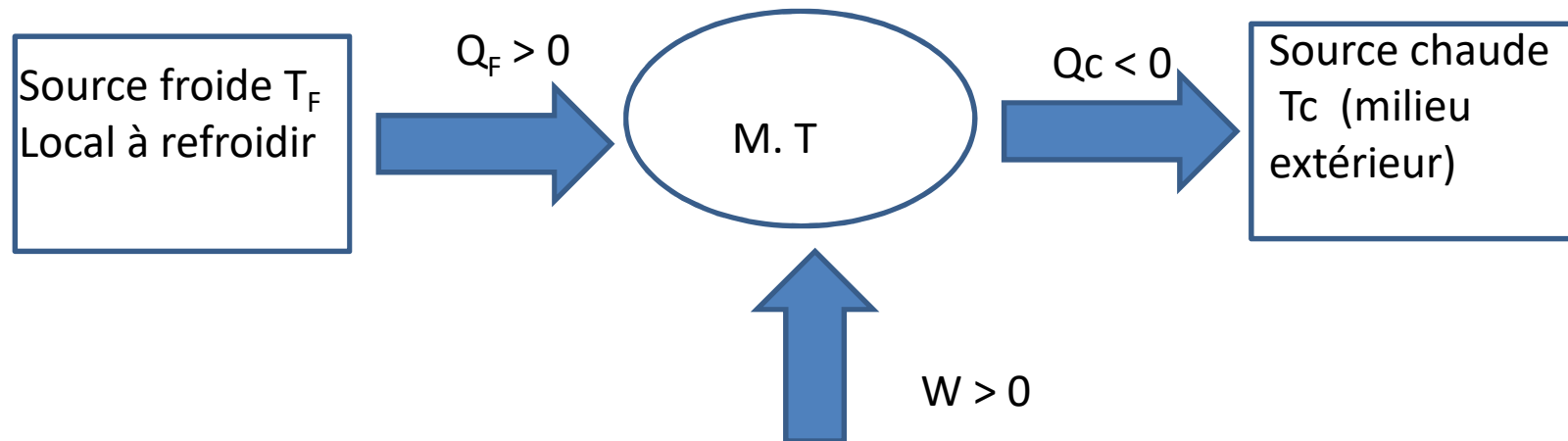
- **Le compresseur** : à sa sortie de l'évaporateur, le fluide frigorigène est à l'état de vapeur. Il pénètre alors dans un compresseur où il va être comprimé. Cela a pour effet d'élever sa pression et sa température.

- **Le condenseur** : c'est un échangeur immergé dans la source chaude. En traversant le condenseur, le fluide frigorigène passe de l'état de vapeur à l'état liquide en cédant une quantité de chaleur supérieure à sa chaleur latente de liquéfaction.

Le détendeur : à sa sortie du condenseur, le fluide frigorigène est à l'état liquide à haute pression. Il faut donc le détendre avant son entrée dans l'évaporateur : c'est le rôle du détendeur.

Installation frigorifique

Si l'effet recherché est l'extraction de la quantité de chaleur Q_F à la source froide, on sera en présence d'une machine frigorifique (réfrigérateur par exemple)



Pour caractériser la performance du cycle on utilise le coefficient de performance: COP

$$\text{COP} = Q_F / W$$

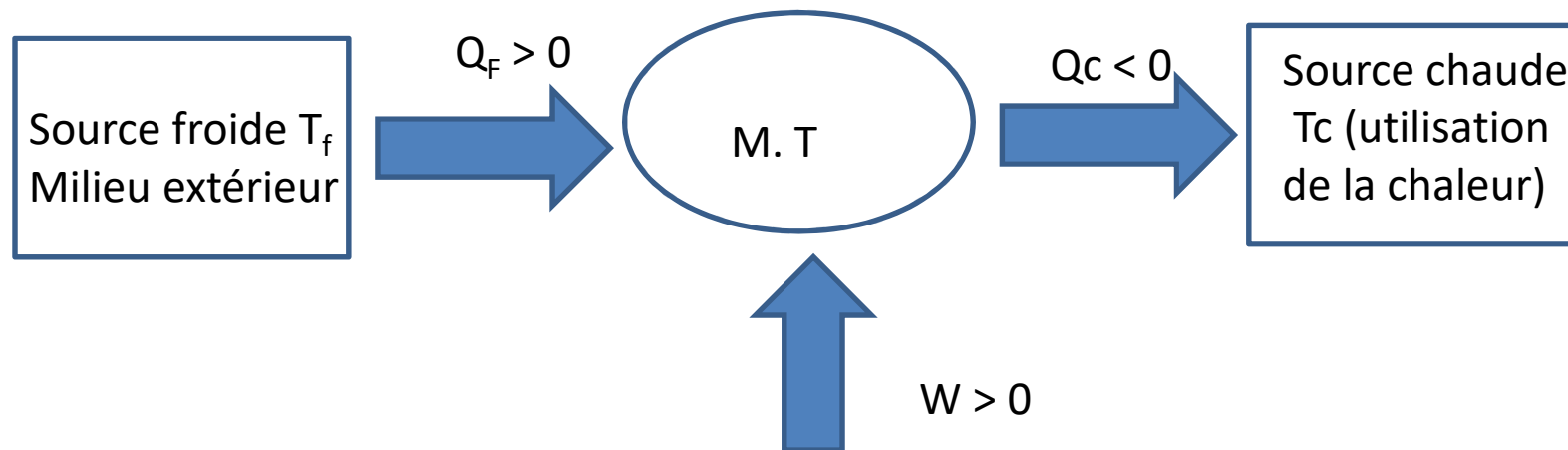
$$\text{COP}_{F \text{ Carnot}} = T_F / (T_C - T_F)$$

Le $\text{COP}_{F \text{ Carnot}}$ est le COP_F maximal d'une installation évoluant entre les

températures extrêmes T_F et T_C . L'installation sera d'autant plus performante que l'écart entre les deux sources sera faible

Pompe à chaleur (PAC)

Si l'effet recherché est l'apport de la quantité de chaleur Q_c à la source chaude, nous serons en présence d'une pompe à chaleur.



$$\text{COP}_c = Q_c / W$$

$$\text{COP}_{c \text{ Carnot}} = T_c / (T_c - T_f)$$

Application

Le fluide d'un réfrigérateur subit une transformation cyclique suivant un cycle de Carnot . Au cours d'un cycle, de durée Δt , le fluide reçoit le travail W ($W>0$).

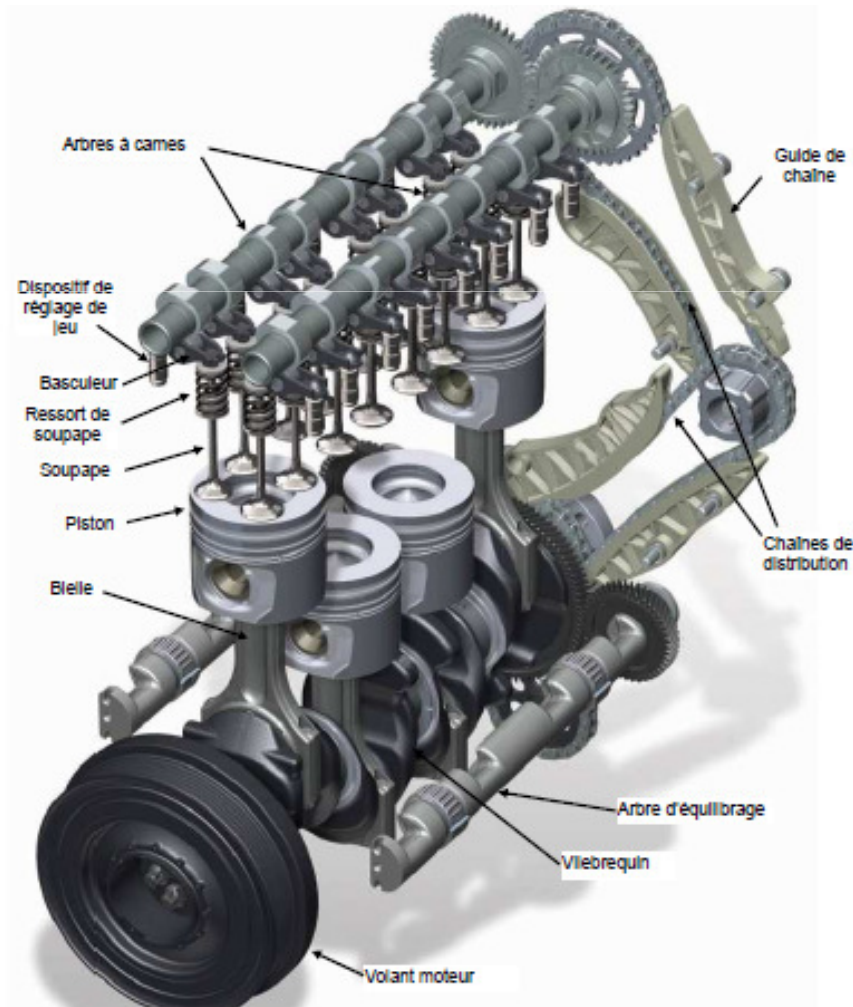
- 1- Comparer la valeur Q_2 de la chaleur cédée par la source froide (température T_2) à celle Q_1 de la chaleur reçue par la source chaude (température T_1).
- 2- peut-on refroidir l'air d'une cuisine en laissant ouverte la porte du réfrigérateur?
- 3- En supposant le cycle décrit de façon réversible, exprimer Q_2 en fonction de W , T_1 et T_2 .
- 4- Quelle masse de glace m peut-on fabriquer par seconde à partir d'eau prise à 0°C ? (négliger la chaleur massique de la glace).

Application numérique: le travail est fourni par un moteur de puissance $P = 200 \text{ W}$;
 $T_1 = 50^\circ\text{C}$; $T_2 = - 5^\circ\text{C}$.

Chaleur latente de solidification de l'eau: $L = 320 \text{ J/g}$. Durée d'un cycle 10 s.

Généralités sur les moteurs à combustion interne

Les moteurs à combustion interne sont des machines thermiques qui utilisent le capsulisme piston-bielle-vilebrequin pour transformer de l'énergie calorifique en énergie mécanique. Ils sont dits à combustion interne car l'apport de chaleur au niveau de la source chaude se fait par l'intermédiaire d'une réaction de combustion ayant lieu au sein de la machine.



Les organes fixes:

- La culasse
- Le bloc-moteur
- Le carter inférieur

Les organes mobiles:

- Le piston
- Le vilebrequin et le volant moteur
- La bielle
- La distribution

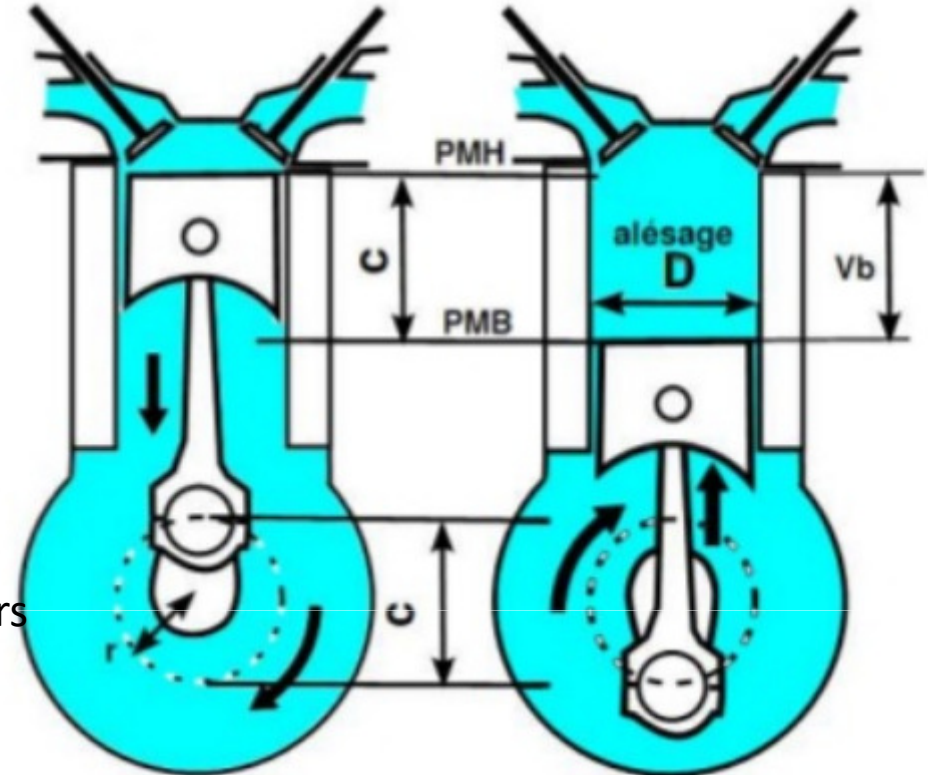
Dimensions caractéristiques d'un moteur

Les moteurs thermiques à combustion interne se caractérisent par l'**alésage**, la **course**, la **Cylindrée**, le **rapport volumétrique**, le **couple moteur**, la **puissance maximale**...

Alésage: diamètre $D=A$ du cylindre (mm)

Course: distance C parcourue par le piston entre PMB et PMH.

Cylindrée unitaire: volume balayé par le piston lors de la course C en (cm³).



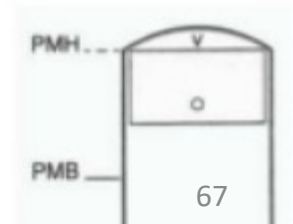
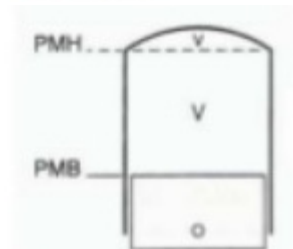
$$C_u = \pi \times \frac{A^2}{4} \times C$$

Cylindrée totale

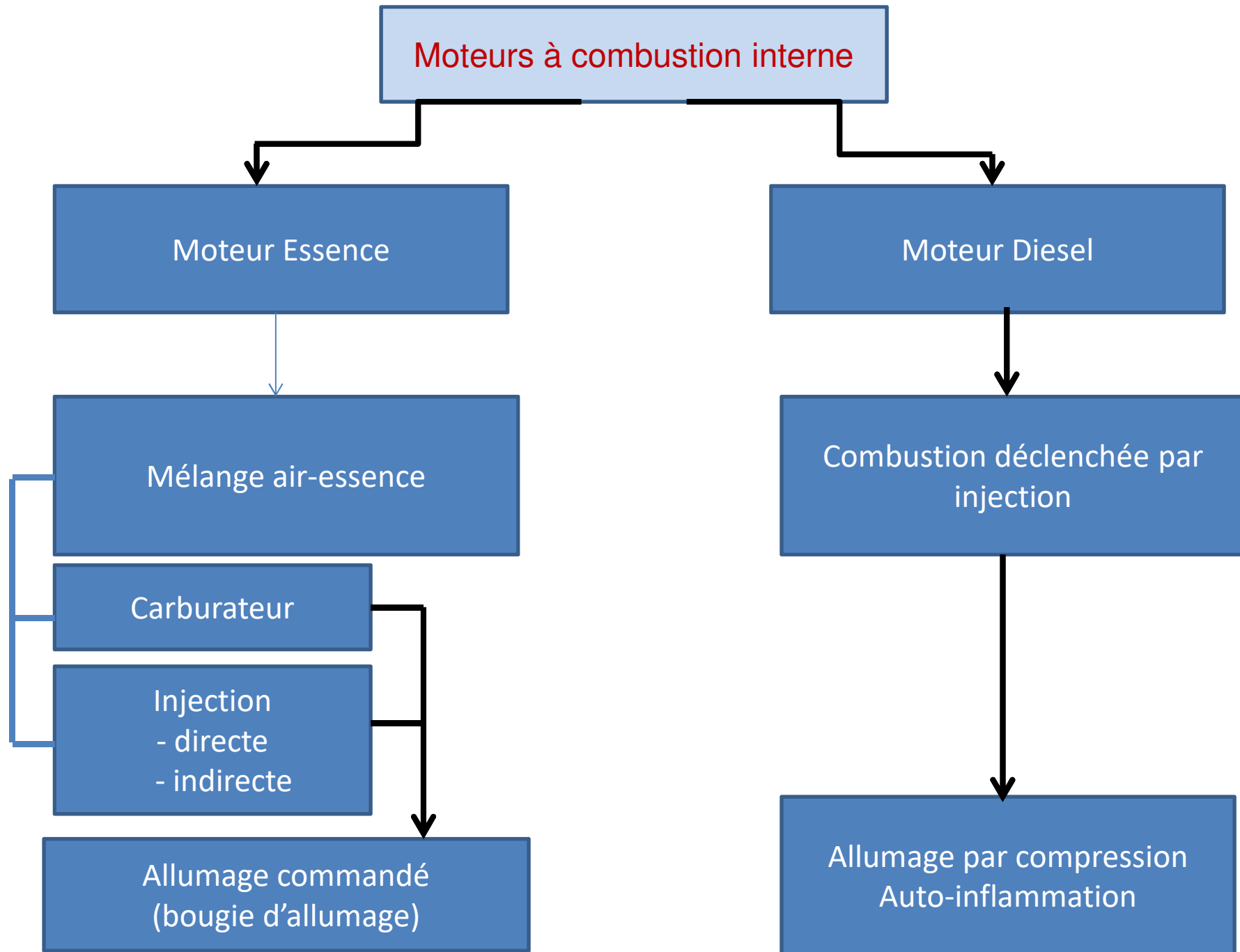
$$C_t = \pi \times \frac{A^2}{4} \times C \times n$$

Rapport volumétrique

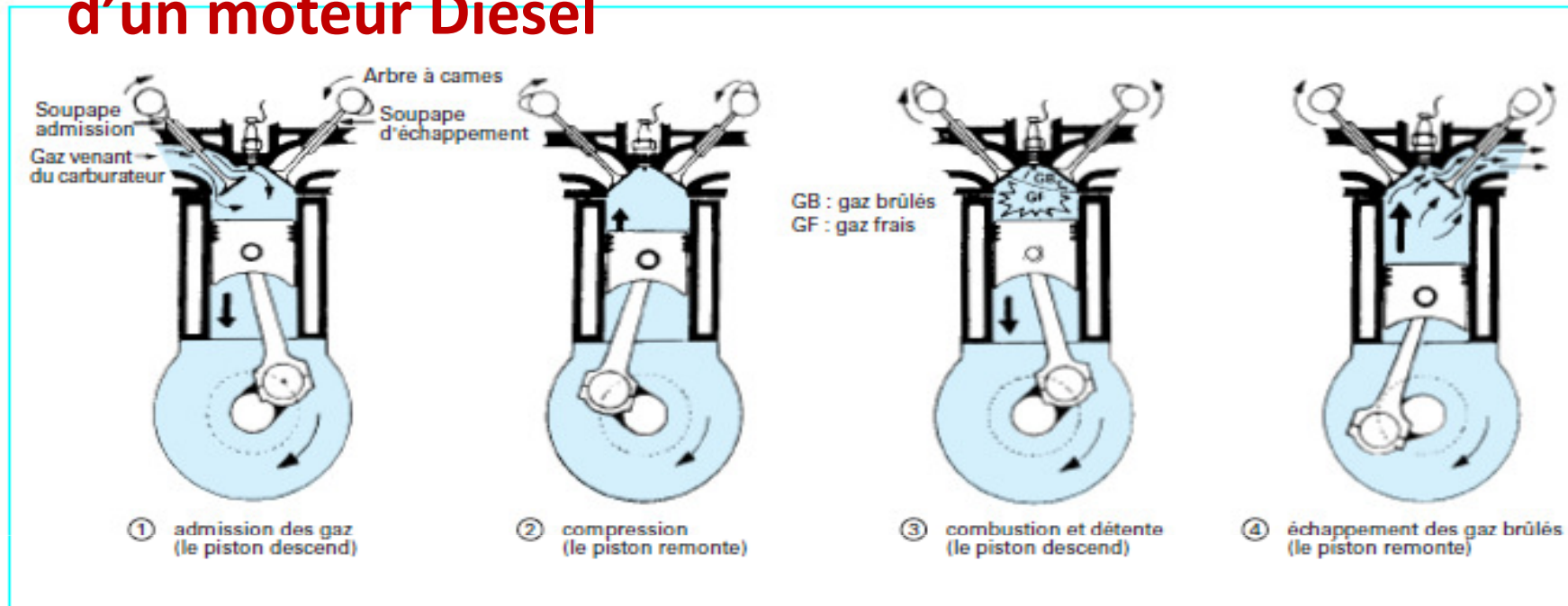
$$\epsilon = \frac{V + v}{v}$$



Le résultat se présente sous forme de fraction exemple: 8,5/1, 10,5/1 ou 10,5 pour 1



Comparaison entre les cycles d'un moteur à Essence et d'un moteur Diesel



Permet à l'air d'entrer, et en même temps l'essence est injectée.

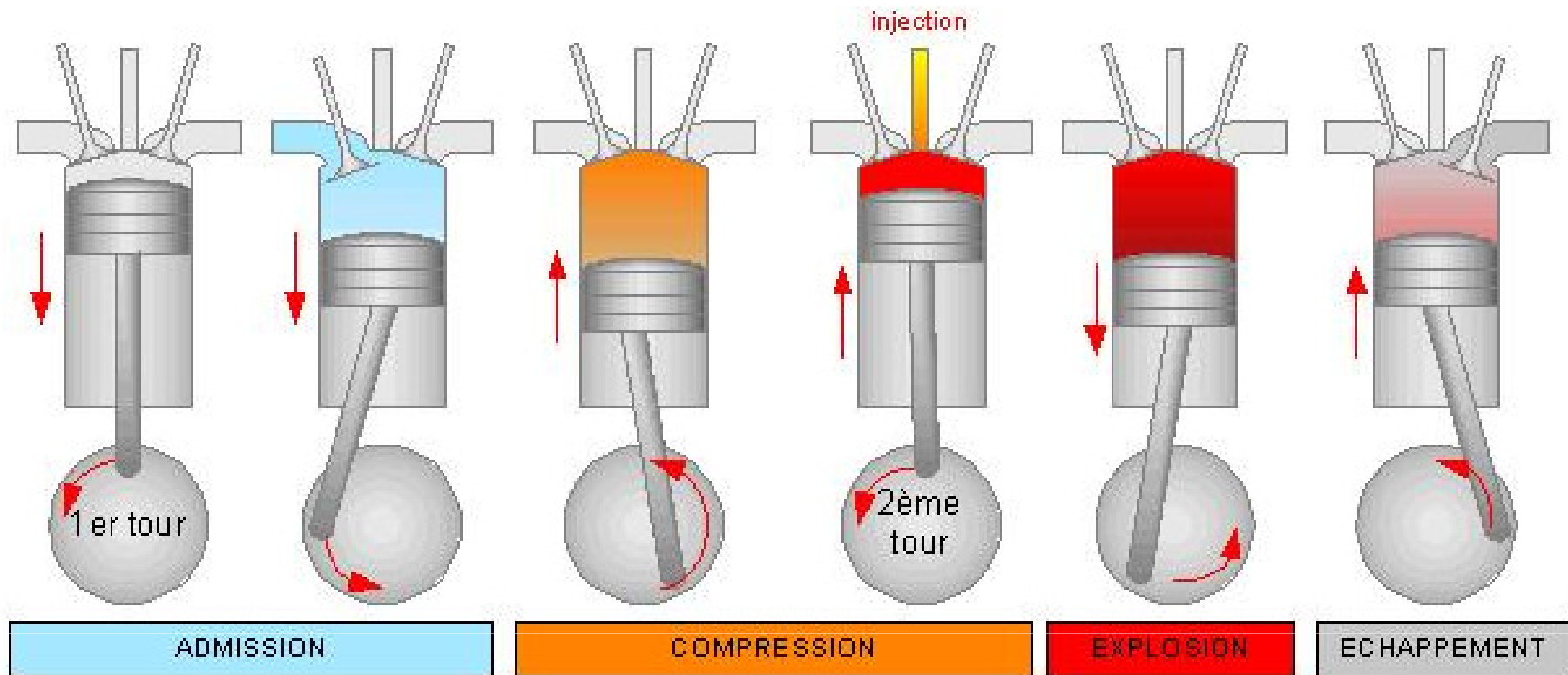
Ainsi le cylindre se remplit du mélange.

Le piston remonte et comprime l'air, il ne faut pas que la compression soit trop forte sinon : risque d'explosion

Les soupapes sont fermées.

Une étincelle se produit, le mélange explose, une surpression pousse le piston vers le bas

Le piston remonte et la soupape d'échappement s'ouvre. L'air brûlé est éjecté vers le pot d'échappement



Le piston descend, la soupape s'ouvre. L'air frais s'engouffre dans le cylindre. Il n'y a pas de carburant. Le vilebrequin fait un demi-tour.

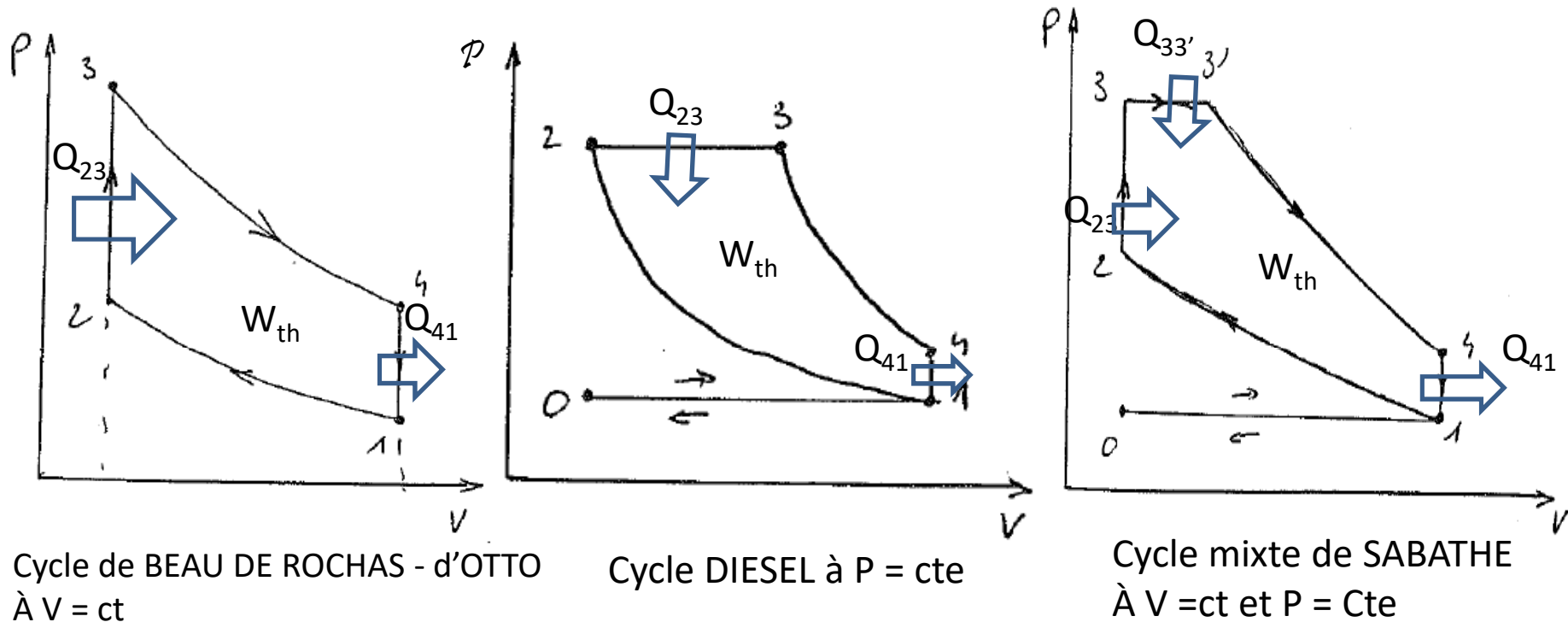
La soupape se ferme, le piston remonte. Compression de l'air et échauffement. Injection de carburant en quantité définie.

Les soupapes se ferment, l'air et le carburant dans le cylindre sont sous pression. La température permet la combustion du mélange.

La soupape d'échappement s'ouvre et le piston remonte chassant l'air brûlé qui est éjecté vers le pot d'échappement.

Principaux cycles du moteur thermique à combustion interne

Les trois principaux cycles du moteur à combustion interne peuvent être résumés de la manière suivante:



Remarque: travail théorique W_{th} : c'est le travail donné par le cycle théorique (il ne s'agit pas du même travail pour les trois cycles)

Application

On considère 1 kg d'air (gaz parfait), subissant un cycle de Carnot ABCD: AB et CD isothermes et BC et DA adiabatiques réversibles.

La température au point A est $T_1 = 300 \text{ K}$. Les pressions aux points A, B et C sont respectivement $P_1 = 1 \text{ atm}$, $P_2 = 3 \text{ atm}$, et $P_3 = 9 \text{ atm}$.

On donne $c_p = 10^3 \text{ J/kg.K}$ et $\gamma = 7/5$.

1- Calculer le rendement thermodynamique du cycle de deux manières:

A- en faisant le bilan thermique du cycle;

B- à partir des températures extrêmes du cycle

2- Calculer les variations d'entropie de l'air, au cours des quatre transformations du cycle.

On donne $(1/3)^{2/7} = 0,73$