

Rappels de thermodynamique.

Soit un système thermodynamique, de masse m , dans un référentiel galiléen :

U : énergie interne en J

$H=U+PV$: enthalpie en J

S : entropie en $J.K^{-1}$.

$K = \frac{1}{2}mv_G^2$ énergie cinétique macroscopique, associée au mouvement du centre de masse.

Soit une transformation élémentaire du système en liaison avec un thermostat (T_{ext} , P_{ext}),

le premier principe s'écrit : $d(U+K) = \delta Q + \delta W_{ext}$

si seule la force extérieure de pression travaille : $\delta W_{ext} = -P_{ext} \cdot dV$

le second principe s'écrit : $dS \geq \frac{\delta Q}{T_{ext}} = (dS)_{rev}$ ou $dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + dS_c$ avec $dS_c \geq 0$

l'égalité définit une transformation réversible (hypothétique), l'inégalité stricte une transformation irréversible (cas réel).

Pour une transformation macroscopique d'un point 1 à un point 2, l'intégration des relations précédentes entre le point de départ et le point d'arrivée donne :

$$\Delta(U+K) = W + Q \qquad \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{ext}} + S_c$$

Dans le cas très courant où l'équilibre mécanique avec le thermostat (transformation quasi-statique) est réalisé à tout instant : $P = P_{ext}$. Si en plus, on a équilibre thermique $T = T_{ext}$.

Dans une transformation réversible, les équilibres mécanique et thermique sont à tout instant réalisés.

Pour une transformation réelle, comme les variations de fonctions d'état sont indépendantes du chemin suivi, on prend un chemin hypothétique réversible. Sans cette propriété, il serait impossible de calculer les variations d'entropie.

A) Quelques résultats importants.

A1) Pour une transformation isochore $1 \rightarrow 2$, $Q = \Delta U = U_2 - U_1$.

A2) Pour une transformation à pression extérieure constante $1 \rightarrow 2$, $Q = \Delta H$.

INTERET : on ramène le calcul d'un transfert thermique à celui d'une variation de fonction d'état, indépendante du chemin suivi, qu'on peut donc prendre réversible. Ce qui simplifie les calculs.

B) Expression des fonctions d'état.

Pour un système fermé en phase homogène, les fonctions U et H sont avec une très bonne approximation des fonctions linéaires de la température et on note :

$$U = C_v T + cte \qquad \text{et} \qquad H = C_p T + cte \qquad (C_v, C_p) \text{ constantes.}$$

1) Les capacités calorifiques sont en $J.K^{-1}$ et relient la variation de température d'un système à la chaleur reçue par ce système.

Les capacités calorifiques molaires seront en $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Les capacités calorifiques massiques seront en $J.K^{-1}.kg^{-1}$

2) S pour les solides et liquides. Pour les solides et liquides, $C_p \approx C_v$ et on peut les considérer incompressibles $dV=0$. Des approximations fournies, on a donc $dH \approx dU = \delta Q - PdV \approx TdS$ pour une transformation réversible.

On sort donc $dS = C_p dT/T$ qui est ici intégrable et donne $S(T) = C_p \ln(T/T_0) + S_0$. S_0 s'interprète comme étant l'entropie à $T=T_0$.

3) S pour un gaz supposé parfait. On pose $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

a) De $H-U=PV=nRT$, on sort $C_p-C_v=nR$ Relation de Mayer.

b) On peut alors exprimer C_p et C_v en fonction de n, R et γ : $C_p = \gamma C_v = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$

Pour un gaz parfait monoatomique (gaz rares He, Ne, ...) : $\gamma \approx \frac{5}{3}$

Pour un gaz parfait diatomique ($H_2, O_2, N_2, \text{air}$) : $\gamma \approx \frac{7}{5} = 1,4$

Et on peut sortir de nouvelles expressions de U et H : $U = \frac{nRT}{\gamma-1} + Cte$ $H = \frac{nR\gamma T}{\gamma-1} + Cte$

c) Prenons maintenant une transformation élémentaire réversible. Les équations de la partie I donnent alors : $dU = \delta Q + \delta W$ avec $\delta W = -PdV$, $\delta Q = TdS$ et $dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT$

On sort maintenant $dS = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dT}{T} + (\gamma-1) \frac{dV}{V} \right)$

qui est directement intégrable en

$$S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{TV^{\gamma-1}}{T_o V_o^{\gamma-1}} \right) + S(T_o, V_o)$$

Une transformation adiabatique réversible est une iso-S ou $S=Cte$ ce qui donne $TV^{\gamma-1} = cte1$ tout au long de la transformation.

En utilisant maintenant $\frac{PV}{T} = nR = cte'$, on peut éliminer T ou V au profit de P et on obtient les deux autres écritures : $PV^\gamma = cte2$ et $T^\gamma P^{1-\gamma} = cte3$

La seconde est la plus connue (loi de Laplace) et la dernière est la plus utile, mais très difficile à retenir, donc vous gardez Laplace.

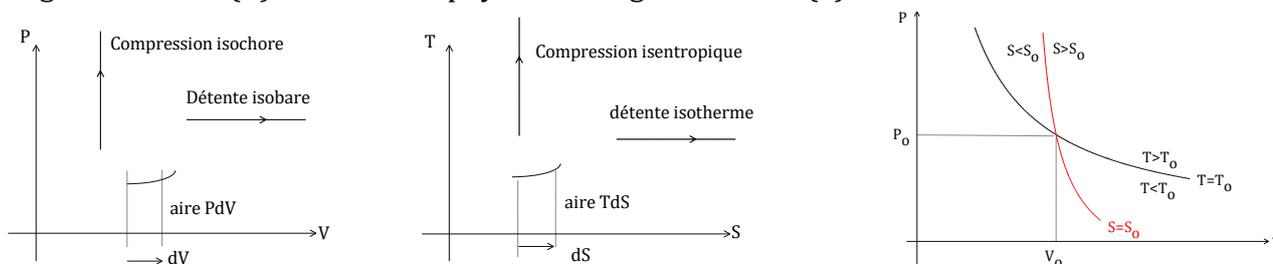
d) Comme $\gamma > 1$, T et P vont dans le même sens lors d'une transformation iso-S :

LORS D'UNE COMPRESSION, LA TEMPERATURE AUGMENTE

LORS D'UNE DETENTE, LA TEMPERATURE BAISSSE

C) Formes graphiques des transformations POUR UN GAZ PARFAIT. Voir exercice 2.

Diagrammes $P=P(V)$ ou Pv ou Clapeyron et diagramme $T=T(S)$ ou TS :



A un signe près :

L'aire sous la courbe est le travail des forces de pression, ou la chaleur reçue.

Propriété à connaître : un cycle est moteur ($W < 0$ et $Q > 0$ sur le cycle entier) si il est parcouru dans le sens horaire ; il est récepteur dans le sens trigonométrique.

Propriété à connaître : Dans un diagramme de Clapeyron, une isotherme a une forme d'hyperbole. Une isentropique a globalement la même forme mais plus pentue. Voir dessin ci-dessus à droite et exer 2 et 3.

D) Calorimétrie à pression constante.

Dans un calorimètre bien isolé, à pression constante, lors d'une évolution on a :

$$Q = \Delta H = 0$$

La transformation est irréversible, mais on peut la supposer réversible car on calcule une variation de fonction d'état.

Ce type d'expérience, déjà pratiquée en TP, permet de calculer des capacités calorifiques, des enthalpies de réaction, des chaleurs latentes. On peut provoquer un apport de chaleur à l'aide d'une résistance chauffante. Voir exercices.

E) Cycles dithermes de Carnot.

On considère un fluide (le système) effectuant un cycle de Carnot réversible entre une source chaude à la température T_C (où il reçoit la chaleur Q_C) et une source froide à la température $T_F < T_C$ (où il reçoit la quantité de chaleur Q_F). Il passe d'une source à l'autre par une transformation adiabatique.

Dans le cas idéal, les transformations sont réversibles : le passage d'une source à une autre devient isentropique, le contact avec une source devient isotherme.

On garde le cas idéal pour la suite.

1) Ecriture des deux principes sur un cycle.

Sur un cycle, le fluide reçoit un travail mécanique W , et les variations de U et de S sont nulles puisqu'on revient au point de départ. On obtient donc :

Premier principe : $\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0$

Second principe : $\Delta S = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$

qui montre que

Q_C et Q_F sont de signes différents

$$|Q_C| = \left(\frac{T_C}{T_F}\right) |Q_F| > |Q_F|$$

2) Relation entre W et Q_C .

Entre les deux équations précédentes, on peut sortir : $W = -\left(\frac{T_C - T_F}{T_C}\right) Q_C$

donc W et Q_C de signes opposés.

3) Etude d'un cycle moteur.

L'extérieur veut récupérer un travail mécanique, donc W le travail reçu par le fluide est négatif, et donc avec les résultats des deux questions précédentes : $W < 0$, $Q_C > 0$ et $Q_F < 0$.

Pour récupérer $-W$, on doit fabriquer la source chaude donc dépenser Q_C . On peut donc définir le rendement théorique par :

$$r_{th} = \frac{\text{ce qui nous intéresse}}{\text{ce qu'on doit dépenser}} = \frac{-W}{Q_C} = \left(\frac{T_C - T_F}{T_C}\right) \text{ compris entre 0 et 1}$$

4) Etude d'une pompe à chaleur.

La source chaude est l'intérieur de la maison, et on veut la chauffer donc $Q_C < 0$. La source froide est le jardin à une température inférieure en hiver. Le fluide doit donc recevoir un travail mécanique positif. Il faut un moteur pour faire tourner une pompe à chaleur.

Pour récupérer $-Q_C$, on doit donc dépenser W . On peut donc définir l'efficacité théorique par :

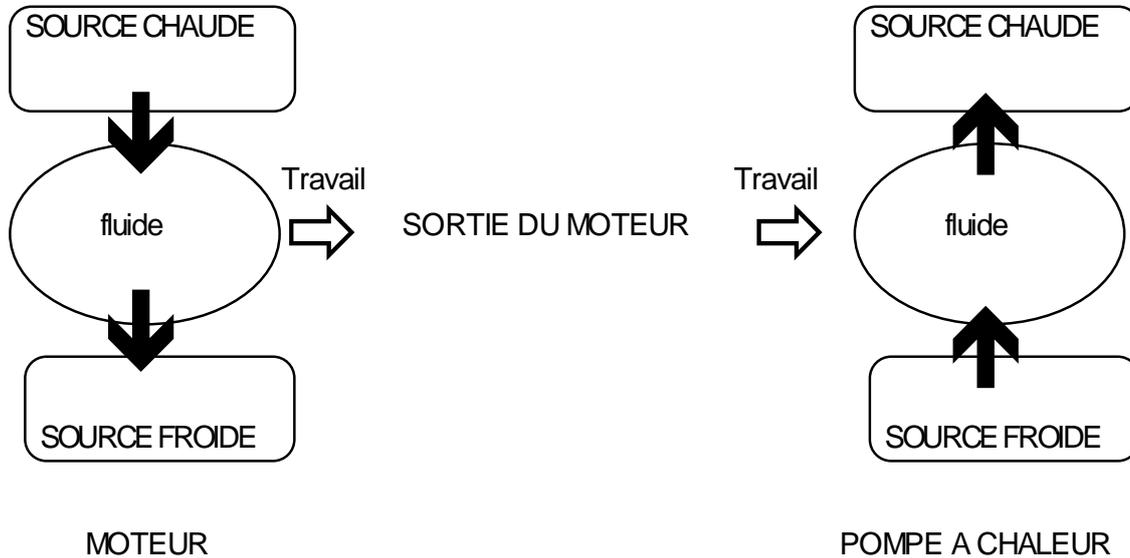
$$e_{th} = \frac{\text{ce qui nous intéresse}}{\text{ce qu'on doit dépenser}} = \frac{-Q_C}{W} = \left(\frac{T_C}{T_C - T_F}\right) \text{ plus grand que 1}$$

Exemple : maison à 20°C soit environ 300K ; extérieur à 0°C soit environ 270K . On calcule une efficacité théorique d'environ 15. 1 J mécanique dépensé dans le moteur devrait procurer le transfert de 15 J thermiques dans la maison.

Remarque : ceci est aussi le frigo : la source chaude est la cuisine, la source froide est l'intérieur du frigo. Ce qui nous nous intéresse maintenant est Q_F . On peut donc définir l'efficacité théorique par :

$$e_{th} = \frac{\text{ce qui nous intéresse}}{\text{ce qu'on doit dépenser}} = \frac{Q_F}{W} = \left(\frac{T_F}{T_C - T_F} \right)$$

5) Flux énergétiques réels dans les deux cas : un moteur thermique alimente une pompe à chaleur . Le sens des flèches indique le sens réel.



6) Théorème de Carnot à connaître.

La machine thermique ditherme la plus efficace est la machine de Carnot réversible. On ne peut pas faire mieux qu'elle. Ce n'est pas une question de technologie, c'est une question de physique fondamentale. Dans la réalité expérimentale, le cycle de Carnot réel se révèle toujours très mauvais et on utilise toujours d'autres cycles plus efficaces (mais moins efficaces que le cycle de Carnot idéal).

F)Moteurs thermiques. Exemple du cycle Otto-Beau de Rochas.

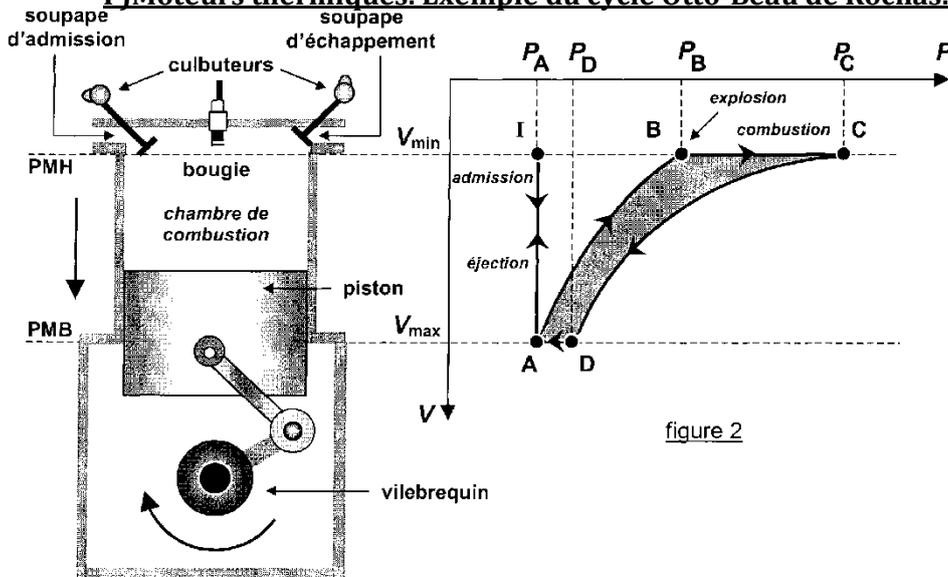


figure 2

Le fonctionnement du moteur est **cyclique**. Il se décompose en **4 temps** successifs décrits comme suit :

- 1^{er} temps : l'admission IA.** La soupape d'admission s'ouvre ; le piston descend et aspire le mélange gazeux {air-essence} venant du carburateur.
- 2^{ème} temps : la compression AB.** Les soupapes d'admission et d'échappement sont fermées ; le piston, en remontant, comprime le mélange.
- 3^{ème} temps : la combustion BC et la détente CD.** Les soupapes sont encore fermées ; une étincelle jaillissant de la bougie provoque la combustion du mélange. La pression augmente brutalement, le piston est repoussé : ce temps est moteur.
- 4^{ème} temps : l'échappement AI.** Le piston remonte ; la soupape d'échappement s'ouvre. Les gaz brûlés sont éjectés. A la fin du quatrième temps, le piston et les soupapes sont revenus dans leur position initiale.

Propriété : dans le diagramme de Clapeyron P=P(V), le cycle est parcouru dans le sens horaire, ce qui correspond à un travail reçu par le fluide négatif : le fluide fournit donc à l'extérieur un travail mécanique positif. **MOTEUR.**

Modélisation du cycle AA.

La compression AB et la détente CD sont adiabatiques et réversibles, donc isentropiques.

La réaction de combustion de l'essence est assimilée à un apport de chaleur, soit ici Q_{BC} , sans modification de la quantité de matière n du système gazeux dont on supposera le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ constant.

Le rapport volumétrique du cycle est $a = \frac{V_{max}}{V_{min}}$, typiquement de 10 pour un moteur à essence.

Relations quantitatives.

Sur un cycle AA, le premier principe s'écrit : $\Delta U = U(A) - U(A) = 0 = W + Q = W + Q_{BC} + Q_{DA}$

BC et DA sont des isochores, donc : $Q_{BC} = C_v(T_C - T_B)$ et $Q_{DA} = C_v(T_A - T_D)$

Sur une isentropique : $TV^{\gamma-1} = Cte$.

Donc sur l'isentropique AB : $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$, et sur l'isentropique CD : $T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$

Ce qui donne : $T_B = T_A \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = T_A a^{\gamma-1}$ et $T_C = T_D \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} = T_D a^{\gamma-1}$

Rendement : Sur un cycle AA, on paie la combustion de l'essence soit Q_{BC} , on récupère le travail mécanique $-W$. On peut donc définir le rendement par :

$$r = \frac{-W}{Q_{BC}} = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 + \frac{(T_A - T_D)}{(T_C - T_B)} = 1 + \frac{(T_A - T_D)}{(T_D a^{\gamma-1} - T_A a^{\gamma-1})} = 1 - a^{1-\gamma}$$

On vient d'obtenir le rendement théorique maximal.

Exemple : le mélange est constitué principalement d'air, donc $\gamma = 1,4$.

Pour un moteur usuel $a=10$, on calcule donc : $r \approx 0,6$

Le rendement expérimental sera typiquement 2 fois plus faible.