Cours 3

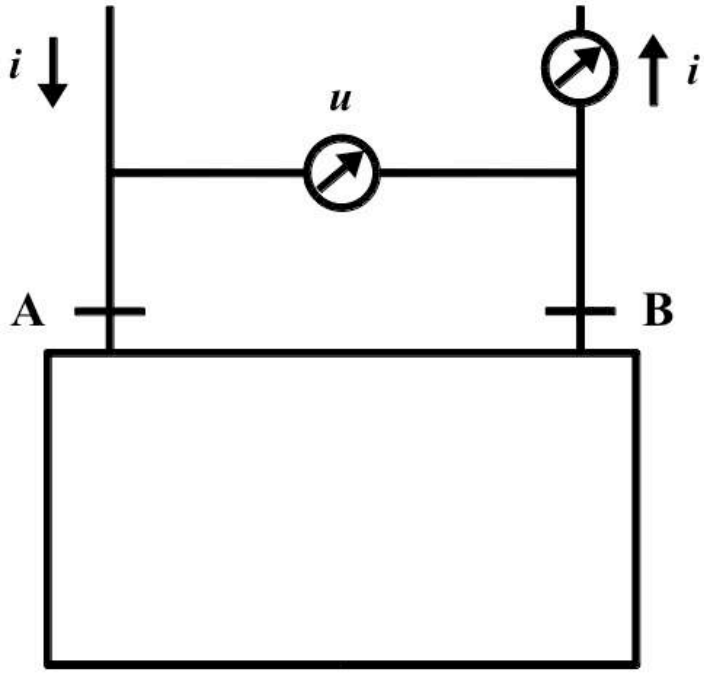
1. Second principe
2. Entropie
3. Entropie d'un gaz parfait
4. Cycles et machines thermiques (rappel)
5. Les moteurs thermiques dithermes (idéales et réelles)
6. Les machines frigorifiques (réfrigérateur et pompe à chaleur)

Energie électrique

- Utiliser pour chauffer une résistance
- Faire travailler un moteur

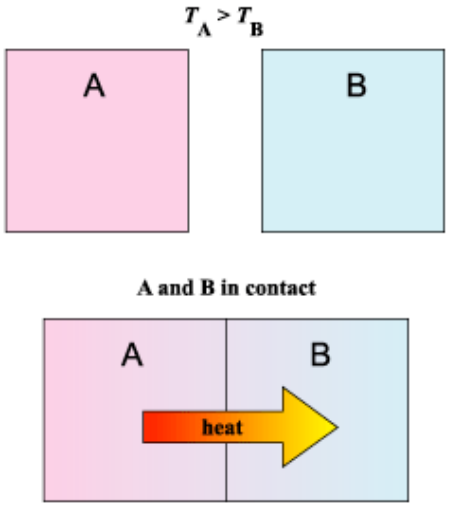
A chaque instant t, la différence de potentiel u_A-u_B, soit u(t) et i(t), alors

$$W = \int_{t_1}^{t_2} u(t).i(t).dt$$



Second principe

- Le 1er principe qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles.
- Mais, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes (sens des réactions chimiques) et n'exclut pas le transfert de la chaleur du froid vers le chaud, (ce qui est impossible).



Second principe

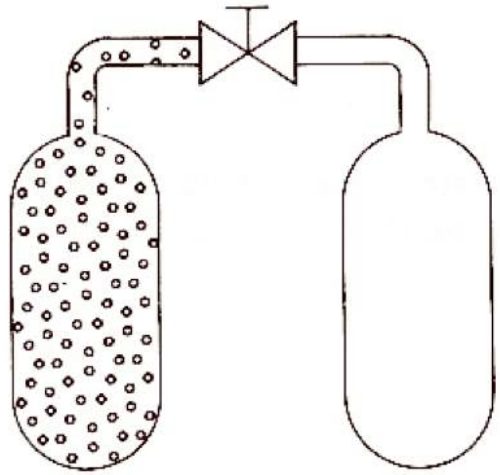
- Le 1er principe par son bilan n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

• Détente de Joule:

Transf. irréversible

Robinet ouvert: molécules occupent uniformément

Revenir l'état initial ne viole pas le 1er principe du moment que U est conservé



• Ne se produit pas en réalité: pressenti d'une loi statistique

► Besoin d'une loi qui gouverne l'évolution

Second principe

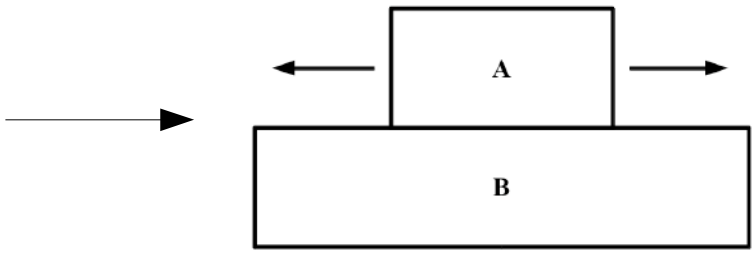
Friction lente → T_{amb} est inchangée

Transfert de travail en chaleur à T cst

Chaleur en travail à T cst? d'après le 1er principe: oui

d'après le 2nd principe: **NON!!!**

La chaleur ne peut pas être prise à une certaine température et convertie en travail avec aucun autre changement dans le système ou du milieu externe environs



+

Enoncé macroscopique

- **Enoncé de Lord Kelvin**: *il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique qui produise du travail à partir d'une seule source de chaleur*

  → impossibilité du moteur perpétuel

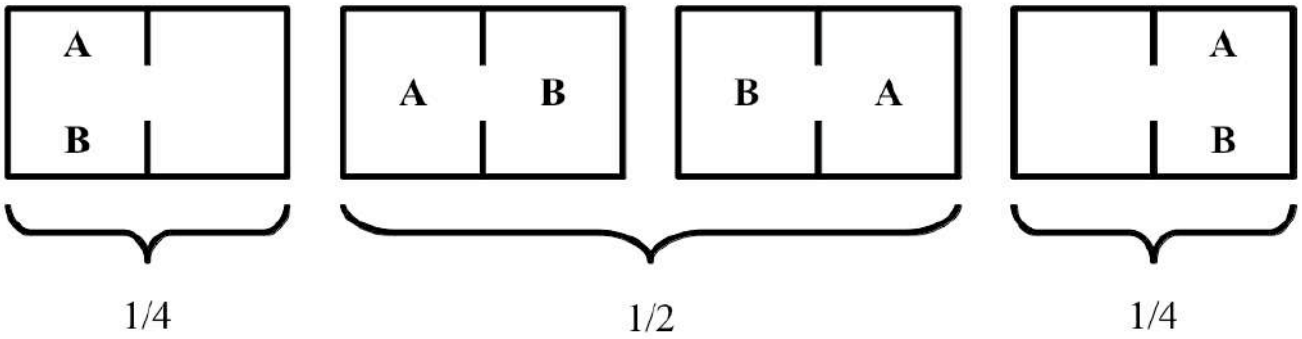
- **Enoncé de Clausius**: *il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source froide*

- Il faut donc introduire un deuxième principe dit aussi ***principe d'évolution***, déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes.

Probabilité d'un état macroscopique

Etat macroscopique: état du système caractérisé par une valeur bien déterminée de la concentration

Soit 2 molécules A et B



Probabilité la plus élevée ou la densité est uniforme

N molécules: $$C_N^p = \frac{N!}{p!(N-p)!}$$

2 façon de placer chaques molécules: 2^N micro-états au total (à l'équilibre)

D'où la probabilité de trouver le système dans le macro-état (p, N-p): $$\frac{1}{2^N} C_N^p$$

Probabilité d'un état macroscopique

Définition statistique de l'équilibre: système à l'équilibre lorsque tous les micro-états sont effectivement occupés par le système avec la même probabilité

Macro-états le plus probable: N/2 → observé à l'équilibre

Variation de P au voisinage de N/2, soit p=N/2+n :

$$P(n) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(\frac{N}{2}+n)!(\frac{N}{2}-n)!}$$

Tend vers une gaussienne pour N grand: $P(n) = P(0).\exp(\frac{-2n^2}{N})$

Ecart quadratique moyen: $\sqrt{N}/2$ $\quad P(-\sqrt{N}/2 < n < +\sqrt{N}/2) = 68\%$

Pour N=6.10^{23} , variation de densité moyenne: $\frac{\sqrt{N}/2}{N/2} = \frac{1}{\sqrt{N}} = 1,3.10^{-12}$!!

Notion d'équilibre d'entropie

Tout macro-état caractérisé par un excès n peut être réalisé de Ω façons différentes (Ω: micro-etats):

$$\Omega = \frac{N!}{(N/2+n)!(N/2-n)!}$$

Si n≠0, le système (isolé) tend vers l'équilibre $\rightarrow$ n=0

$\Omega \rightarrow \Omega_{max}$ $\qquad$ $\Omega^0 = \frac{N!}{((N/2)!)^2}$

Ω ↗ lorsque un système isolé subit une transf. irréversible

2^{nd} principe: principe d'évolution

Le second principe exprime l'idée que les équilibres macroscopiques sont des équilibres statistiques correspondant aux configurations microscopiques les plus probables.

Expression quantitative du principe d'évolution: soit l'**entropie *S*,** une certaine fonction d'état d'un système isolé qui doit nécessairement croître lorsque ce système est soumis à des transf. irréversible:

On pose: $S = k.\ln\Omega$,

Pour 2 systèmes indépendants:

$S = k.\ln\Omega_1 + k.\ln\Omega_2 = S_1 + S_2$ additive/extensive (k: cte de Boltzmann)

- S décrit le comportement des systèmes par la maximalisation de leur entropie.
- S_{max} si le système est à l'équilibre
- *S* croît si le système tend vers son équilibre: d'où $\Delta S > 0$

Relations entre l'entropie et les variables d'états

A l'équilibre, S fonction des paramètres imposés ou des contraintes (les autres constantes) → S(U,V,x)

On pose pour *T*: $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,x} = \frac{1}{T}$

pour *P*: $P = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,x}$

Plus généralement, à tous paramètres extensif on peut associer une grandeur intensive X définie par: $X = -T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{U,y}$

y étant les paramètres extensifs autres que x et V.

Identité thermodynamique

Des relations précédentes, obtient: $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$

$$dU = TdS - PdV - Xdx$$

généralisation

Xdx: W fourni au système par la grandeur intensive externe X_e, lorsque *x* (extensive) varie de dx lors d'une réaction quasi statique, $X=X_e$.

$$dH = VdP + TdS$$

Entropie

Au cours d'une transformation d'un système fermé la variation de E_i à E_f est égale à :

$$\Delta S = S_f - S_i = \Delta S_e + \Delta S_c$$

ΔS_e est l'entropie échangée avec le milieu extérieur (>0 si reçue par le système, <0 dans le cas contraire).

ΔS_c est l'entropie créée au sein du système.

$\Delta S_c > 0$ pour transf. irréversibles, $\Delta S_c = 0$ pour transf. réversibles.

Cette inégalité traduit le fait que certaines transformations ne sont pas possibles.

Contrairement à l'énergie, l'entropie ne se conserve pas.

Calcul des variations d'entropie

Pour un système échangeant W avec l'extérieur par le jeu des forces de pression et d'une autre variable intensive X, et si la transf. est réversible:

$$dW_{rev} = -PdV + Xdx \qquad dU = \delta Q - PdV + Xdx$$

$$\longrightarrow \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{Rév. à T cte}$$

Transformation élémentaire: $dS = \delta S_e + \delta S_c$

Transf. *réversible* (fictive), ou *à T cte*:

$$\delta S_c = 0$$

$$\boxed{dS = \delta S_e = \delta Q / T}$$

Pour une transf. *irréversible*:

$$\delta S_c \geq 0 \qquad dS \geq \frac{\delta Q}{T} = \delta S_e$$

Inégalité de Clausius

Calcul des variations d'entropie

Pour passer d'un état initial à un état final:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Puisque S est une fonction d'état, l'intégrale représente la variation d'entropie dans toutes transformations réelles allant de 1→2:

Pensez à décomposer en transf. simples pour les calculs!!!

Variation d'entropie d'un thermostat

La température reste constant quelque soit la transformation: $T = T_0$

Il n'échange que de la chaleur:

$$dU = \delta Q \qquad \text{et} \qquad dS = \frac{dU}{T_0}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T_0} = \frac{Q}{T_0}$$

Cas de n source de chaleur à T cte

Soit Q_i la quantité de chaleur échangée par le système avec la source i à température T_i .

Au cours de la transformation, les sources sont successivement ou en même temps en contact thermique avec le système.

L'entropie échangée est : $$\Delta S \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

Si le système décrit un cycle, $\Delta S = 0$:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$ Inégalité de Carnot-Clausius

Deux corps en contact thermique

2 corps identiques de même capacité thermique C (supposée indépendante de T). A, est initialement à la température T_A et B à T_B.

Mettons-les contact thermique. A l'équilibre T_{sys} du système $A + B$ est $(T_A + T_B)/2$.

Variations d'entropie de A et de B:

$$\Delta S_A = C \int_{T_A}^{(T_A+T_B)/2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_A + T_B}{2T_A}$$

$$\Delta S_B = C \int_{T_B}^{(T_A+T_B)/2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_A + T_B}{2T_B}$$

D'où la variation totale d'entropie:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{2T_A T_B}$$

$\Delta S > 0$ quels que soient T_A et T_B. Conforme au second principe.

Refroidissement d'un corps

Soit un morceau de fer de masse m = 100 g, de chaleur massique sous pression constante c_p = 0,46 J/g (supposée indépendante de T), à T_1 = 350 K.

Plongeons-le dans une grande quantité d'eau de T_2 = 280 K.

Le corps se refroidit de T_1 à T_2, selon une transformation visiblement irréversible.

Quelle est la variation d'entropie du corps au cours de ce refroidissement?

Refroidissement d'un corps

Dans une étape élémentaire de la transformation, la température du corps varie de d*T:*

la quantité de chaleur fournie quasi statiquement: $dQ = mc_p dT$

la variation d'entropie est $dS = mc_p \frac{dT}{T}$

d'où:

$$S_2 - S_1 = mc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S_2 - S_1 = 100 \times 0,46 \times \ln(280/350) = -10,3 J.K^{-1}$$

Diminution d'entropie, car le corps n'est pas isolé.

Exercice: Variation d'entropie de l'univers par contact d'un corps avec une source de chaleur

Un métal de masse m = 1 kg, de chaleur massique à pression constante c_p = 880 j/kg, et de la température θ = 27°C, est mis en contact, à pression constante, avec une source de chaleur de température θ_1 = 100°C. Au bout d'un certain temps, le métal est en équilibre thermique avec la source de chaleur. Cette transformation est irréversible.

a) En imaginant une transformation réversible isobare reliant les mêmes états initial et final, déterminer la variation d'entropie du métal.

b) Déterminer la variation d'entropie de la source et en déduire celle de l'univers. Commenter son signe.

Exercice: Variation d'entropie de l'univers par contact d'un corps avec une source de chaleur

a) L'échauffement isobare du métal est irréversible: la variation d'entropie est indépendante du chemin suivi, elle est la même que si l'on imaginait une transformation isobare réversible, conduisant au même été final; la variation élémentaire d'entropie du métal est alors

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{mc_P dT}{T}$$

La variation d'entropie du métal dont la température passe de T_0 à T_1, est, en intégrant :

$$\Delta S = mc_P \ln \frac{T_1}{T_0}$$

A.N. : $\Delta S = 1 \times 880 \times \ln (373/300) = 880 \times 0{,}2176 = +$ **191,5 J/K**

Exercice: Variation d'entropie de l'univers par contact d'un corps avec une source de chaleur

b) La source a cédé au métal une quantité de chaleur

$$Q = mc_P\left(T_1 - T_0\right)$$

La variation d'entropie de la source, dont la température T_1 est constante, est

$$\left(\Delta S\right)_{source} = -\frac{Q}{T_1}$$

La variation d'entropie de l'univers est alors

$$\left(\Delta S\right)_{univers} = \left(\Delta S\right)_{métal} + \left(\Delta S\right)_{source}$$

soit,

$$\left(\Delta S\right)_{univers} = mc_P \ln\frac{T_1}{T_0} - \frac{Q}{T_1}$$

ou

$$\left(\Delta S\right)_{univers} = mc_P\left(\ln\frac{T_1}{T_0} - \frac{T_1 - T_0}{T_1}\right)$$

A.N. : $(\Delta S)_{univers}$ = 880 x (0,2176 – 0,1957) = + **19,3 J/K**

Sens du transfert thermique

A et B, 2 systèmes n'échangeant que de la chaleur

$\delta Q_A = \delta Q$ chaleur que reçoit A

$\delta Q_B = -\delta Q$ d'après le 1er principe

D'après le 2nd principe

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{\delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B} = \delta Q\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) \geq 0$$

Ainsi si $T_A < T_B \quad \rightarrow \quad \delta Q < 0$ donc que la chaleur s'écoule du chaud vers le froid.

Entropie d'un gaz parfait

$dS = \frac{\delta Q}{T}$ appliquons le 1er principe $\left.\begin{array}{l} dU = \delta Q - pdV \\ \delta Q = dU + pdV \end{array}\right\} \; dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$

Dans le cas d'un GP l'énergie interne ne dépend que de T: $\left\{\begin{array}{l} dU = nC_v dT \\ PV = nRT \end{array}\right.$

D'où $dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$

En intégrant entre deux états (T_1, V_1) et (T_2, V_2)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nC_v . \ln \frac{T_2}{T_1} + nR . \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En faisant le même raisonnement à partir de l'enthalpie:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_p . \ln \frac{T_2}{T_1} - nR . \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Entropie d'un gaz parfait

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_v.\ln\frac{T_2}{T_1} + nR.\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \Delta S = S_2 - S_1 = nC_p.\ln\frac{T_2}{T_1} - nR.\ln\frac{P_2}{P_1}$$

Au cours d'une transf. élémentaire et réversible :

- Isochore: $\Delta S = nC_v.\ln\frac{T_2}{T_1}$
- Isobare: $\Delta S = nC_p.\ln\frac{T_2}{T_1}$
- Isotherme: $\Delta S = nR.\ln\frac{V_2}{V_1}$ $\qquad \Delta S = nR.\ln\frac{P_1}{P_2}$

Transformations réversibles du GP

Type de transformation	Relations entre les variables	W_{12}	Q_{12}	ΔU_{12}	ΔH_{12}	ΔS_{12}
Isobare P=cte ; dP=0 $P=P_1=P_2$	V / T = cte	$P(V_1-V_2)$	$C_p(T_2-T_1)$	$C_v(T_2-T_1)$	$C_p(T_2-T_1)$	$C_p.\ln(T_2/T_1)$
Isochore V=cte ; dV=0 $V=V_1=V_2$	P / T = cte	0	$C_v(T_2-T_1)$	$C_v(T_2-T_1)$	$C_p(T_2-T_1)$	$C_v.\ln(T_2/T_1)$
Isotherme T=cte ; dT=0 $T=T_1=T_2$	PV = cte	$nRT.\ln(P_2/P_1)$ $nRT.\ln(V_1/V_2)$	$nRT.\ln(P_1/P_2)$ $nRT.\ln(V_2/V_1)$	0	0	$nR.\ln(P_1/P_2)$ $nR.\ln(V_2/V_1)$
Adiabatique δQ=0	PV^{γ} = cte $TV^{\gamma-1}$ = cte $T^{\gamma} P^{\gamma-1}$ = cte	$(P_2V_2-P_1V_1)/(\gamma-1)$ $nR(T_2-T_1)/(\gamma-1)$	0	$C_v(T_2-T_1)$	$C_p(T_2-T_1)$	0

Exercice: Détente adiabatique dans le vide. Variation d'entropie

1) On considère un ballon aux parois adiabatique, contenant n moles d'un gaz parfait (γ=5/2) à la température T_1=300K et de volume. Le ballon est en équilibre avec une atmosphère de pression P_1=1 atm=10^5N/m^2. De façon infiniment lente, on diminue la pression de l'atmosphère jusqu'à la pression P_2=0.5 atm.

a) la transformation est elle réversible ou irréversible ?

b) démontrer qu'une transformation adiabatique réversible est une isentropique

c) en utilisant les résultats de l'exercice 1, retrouver qu'au cours de la transformation, la pression et le volume du gaz suivent la loi

$$Pv^{\gamma} = cste$$

d) en déduire la température T_2 de l'état final. Faites l'application numérique et dites si cette température peut, ballon en équilibre, par la suite évoluer vers T_1, température de l'atmosphère.

Exercice: Détente adiabatique dans le vide. Variation d'entropie

2) Un récipient A, à parois adiabatiques, de volume V_A=1 1, contient un gaz supposé parfait sous la pression atmosphère P_1=1 atm=10^5 N/m^2 et à la température T_1=300 K. On le met en communication, grâce à un robinet, avec un récipient B de volume V_B=41, parfaitement vide et dont les parois sont calorifugées (= adiabatiques).

a) Cette transformation est-elle réversible ou irréversible ?

b) Compte tenu que le gaz est parfait, démontrer que la transformation est forcément isotherme.

c) Imaginer une transformation réversible reliant les mêmes extrémités et calculer la variation d'entropie du gaz, au cours de cette détente. Vérifier que le résultat ne dépend pas du chemin suivi. Commenter son signe.

Exercice: Détente adiabatique dans le vide. Variation d'entropie

1. a) La transf. est infiniment lente donc elle est une suite d'état d'équilibres, ce qui la rend réversible: les variations de pression externes modifient le volume du ballon et à chaque étape le gaz trouve un nouvel état d'équilibre de telle sorte que $P_{gaz} = P_{atm}$.

1. b) La variation élémentaire de l'entropie dans une transformation réversible s'écrit : $dS=\delta Q_{rev}/T$, si bien que si $\delta Q_{rev} = 0$ alors $dS=0$. Une adiabatique réversible est donc une isentropique.

1. c) On écrit dS pour le gaz parfait avec les variables T et V (pu bien T et P) :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{nC_v}{T}dT + \frac{P}{T}dV \qquad \text{ou} \qquad dS = \frac{nC_P}{T}dT - \frac{V}{T}dP$$

En utilisant l'équation d'état PV=nRT, on obtient :

$$dS = nC_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} \qquad dS = nC_P\frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P}$$

Exercice: Détente adiabatique dans le vide. Variation d'entropie

Compte tenu que dS=0, en intégrant, simplifiant par les constantes et utilisant les valeurs de C_V et C_P, on obtient :

$$dS = nC_P \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} = 0 \qquad \Rightarrow \frac{1}{\gamma - 1}\ln T + \ln V = cste \Rightarrow TV^{\gamma-1} = cste$$

ou bien

$$dS = nC_P \frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P} = 0 \qquad \Rightarrow \frac{\gamma}{\gamma - 1}\ln T - \ln P = cste \Rightarrow TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste$$

En remplaçant T par $T=PV/nR$, dans l'une ou l'autre, on obtient : $PV^{\gamma}=cste$

1. d) On peut utiliser directement $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste$ pour déduire que :

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{5}{3}} = 300\times\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{5}{3}} = 94K$$

Le gaz ne peut échanger de la chaleur avec l'extérieur car les parois du ballon sont adiabatiques. Il n'échange du travail que si celui-ci déforme sous l'action de variations de pression externe. Si le ballon est au repos, aucun travail n'est échangé, ni chaleur, l'énergie du gaz reste donc constante et sa température aussi.

Exercice: Détente adiabatique dans le vide. Variation d'entropie

2. a) Le gaz évolue spontanément de $V_1=V_A$ au volume $V_2=V_A+V_B$. Il ne peut revenir en arrière: la transformation est irréversible.

2. b) Au cours de cette transf., n reste constant, $Q = 0$ (parois adiabatiques). En imaginant un frontière délimitant le volume du gaz qui passe de V_1 à V_2, le travail des forces de pression s'écrit :

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

Qui est nul car, la P_{ext} est celle du vide. Le gaz n'échange donc aucun travail. Son énergie est constante, comme il est parfait, T aussi. Il s'agit d'une détente de Joule

2. c) Imagions une transf. réversible reliant (T_1, V_1) à (T_1, V_2). La variation d'entropie ΔS du gaz qui a subi une détente isotherme irréversible, est la même qu'au cours d'une détente isotherme réversible ayant les mêmes extrémités, pour cette dernière on a:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{nC_V}{T}dT + \frac{P}{T}dV = nR\frac{dV}{V} \longrightarrow \Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Exercice: Détente adiabatique dans le vide. Variation d'entropie

on a donc

$$\Delta S = \frac{P_1 V_1}{T_1} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

On vérifie bien que la variation trouvée ne dépend que des paramètres de l'état final et initial, conformément au fait que l'entropie est une fonction d'état. L'artifice consistant à utiliser une transformation réversible pour faire le calcul a fonctionné (Cela est vrai car les extrémités étaient connues de façon indépendante).

A.N. : $\Delta S = \frac{10^5 . 10^{-3}}{300} \ln \frac{1+4}{1} = \frac{1}{3} \ln 5$ = **0,53 J/K,** variation positive conforme au fait que le système est isolé, mais évolue irréversiblement.

Exercice: mélange idéal de gaz

Une enceinte de volume V = 20 L est séparée en 2 compartiments de volumes égaux par une paroi escamotable (que l'on peut enlever sans apporter ni travail ni chaleur à l'ensemble du gaz).

Toutes les parois extérieures sont des isolants thermiques parfaits.

Le compartiment de gauche contient n_1 moles d'hélium à T_1, celui de droite n_2 moles de diazote à T_2 .

1. On enlève la paroi : les 2 gaz, supposés parfaits, se mélangent mais les molécules des 2 gaz 's'ignorent' mutuellement (on parle alors de mélange idéal). Calculer la température finale T_f .

A.N. pour $n_1 = n_2 = 1$ mole, $T_1 = 320$ K, $T_2 = 384$ K.

2. Calculer les variations d'entropie de l'azote et de l'hélium et en déduire celle du système global (ΔS_{tot}).

3. Déterminer la pression finale P_f qui règne dans l'enceinte ainsi que la pression partielle de chacun des gaz.

Exercice: mélange idéal de gaz

Système étudié: n_1 moles d'hélium + n_2 moles de diazote.

1. On enlève la paroi: les 2 gaz se mélangent sans réagir chimiquement.

Parois adiabatiques: $\Delta U = U_f - U_i = Q + W = 0$ (système isolé).

Les gaz sont supposés parfaits.
On note $C_v(He) = C_1$ et $C_v(N_2) = C_2$ (indépendant de T).

$$U_f - U_i = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_1(T_f - T_1) + C_2(T_f - T_2) = 0$$
$$T_f = C_1T_1 + C_2T_2/C_1 + C_2$$

AN : $C_v(He) = C_1 = 3/2n_1R$ et $C_v(N_2) = C_2 = 5/2n_2R$

$T_f = (3n_1T_1 + 5n_2T_2)/(3n_1 + 5n_2)$ soit $T_f = 360$ K.

Exercice: mélange idéal de gaz

Pour chacun des gaz, on peut toujours écrire : $dU = TdS - PdV$

Soit $dS = dU/T + (P/T)dV$ $\qquad$ $dS = C_v dT/T + nRdV/V$ (gaz parfaits)

On intègre pour trouver la variation d'entropie de chacun des gaz:

$$\Delta S_{He} = C_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + nR \ln \frac{V_f}{V_1} \approx 7,23\ J/K$$

$$\Delta S_{N_2} = C_2 \ln \frac{T_f}{T_2} + nR \ln \frac{V_f}{V_2} \approx 4,42\ J/K$$

Ici, mélange idéal de deux gaz parfaits (puisqu'ils n'interagissent pas). L'entropie dite de mélange ΔS_{tot} = à la somme des entropies des constituants du mélange : $\Delta S_{tot} = \Delta S_{He} + \Delta S_{N2}$.

$\Delta S_{tot} > 0$, conforme au 2nd principe pour un système isolé subissant une transformation irréversible.

Exercice: mélange idéal de gaz

Quelques remarques:

Supposons que ces 2 gaz ont à la même T et P (ctes lors de l'expérience).

Donc équilibre mécanique et thermique, mais pas équilibre chimique; la concentration des 2 espèces est la même partout dans le volume final et il y a donc eu variation d'entropie.

Pourtant le volume global n'a pas varié, $W_{tot} = 0$, et $Q_{tot} = 0$... mais attention $dS \neq dQ/T$ car la transformation est irréversible! Dans ce cas:

$$\Delta S_{tot} = n_1 R \ln \frac{V_f}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_f}{V_2} = n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}$$

Tout se passe comme si chacun des gaz (ignorant l'autre car melange idéal) avait effectué une détente de Joule-Gay-Lussac.

Exercice: mélange idéal de gaz

3. Avant d'enlever la paroi, on a:

$P_1V_1 = n_1RT_1$ soit $P_1 = P_{He} \approx 2{,}66$ atm.

$P_2V_2 = n_2RT_2$ soit $P_2 = P_{N2} \approx 3{,}19$ atm.

Apres avoir enlevé la paroi, on a:

$$P_fV_f = n_fRT_f \text{ avec } n_f = n_1 + n_2 \text{ et } V_f = 2V_1 = 2V_2,$$

$$\text{soit } P_f = [(n_1+n_2)RT_f]/2V_1 \approx 2{,}99 \text{ atm.}$$

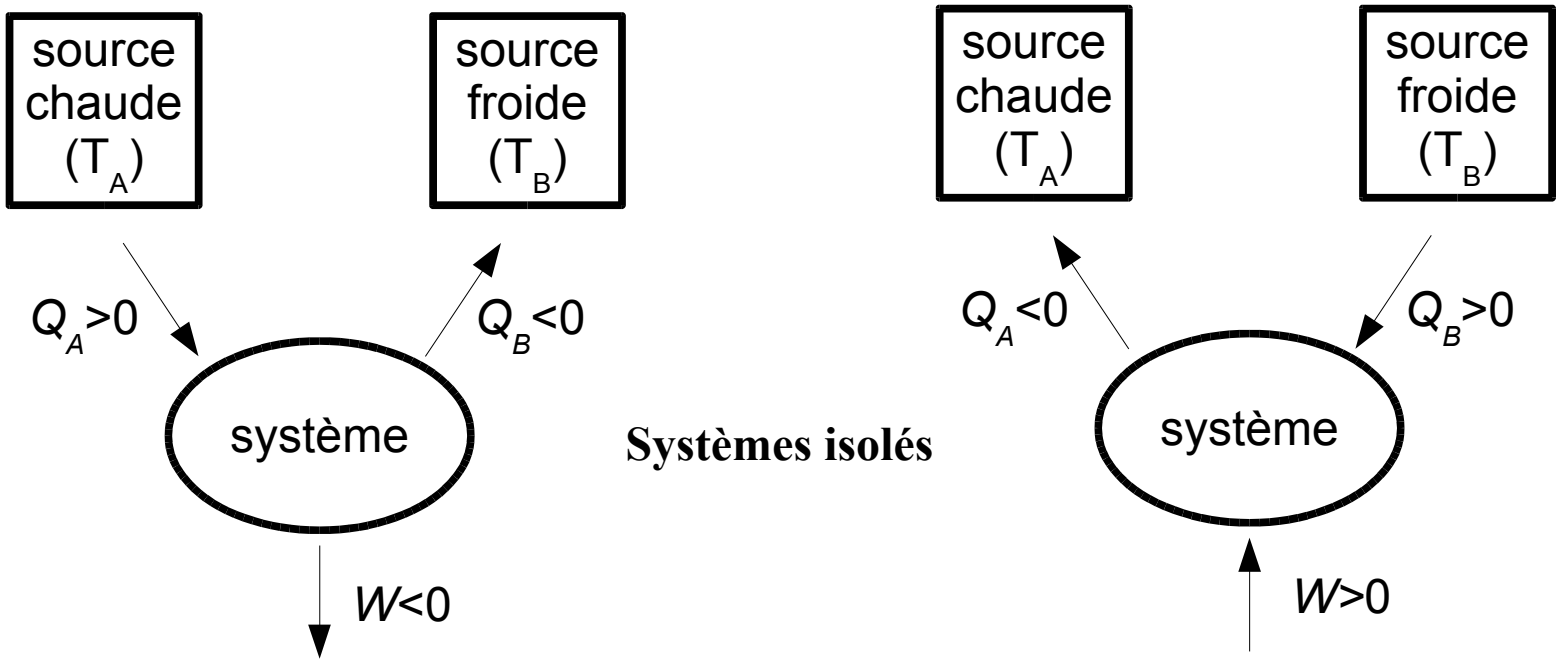
On a n_1 moles d'He dans $V_f = 2V_1$ à T_f donc $P'_{He} = n_1RT_f/2V_1 = ½\ P_f$

On a n_2 moles d'N_2 dans $V_f = 2V_2$ à T_f donc $P'_{N2} = n_2RT_f/2V_2 = ½\ P_f$

On constate que $P_f = P'_{He} + P'_{N2}$

La pression P d'un mélange idéal suit la loi de Dalton: $P = X_iP_i$ où les P_i sont les pressions partielles des constituants

Cycles et machines thermiques



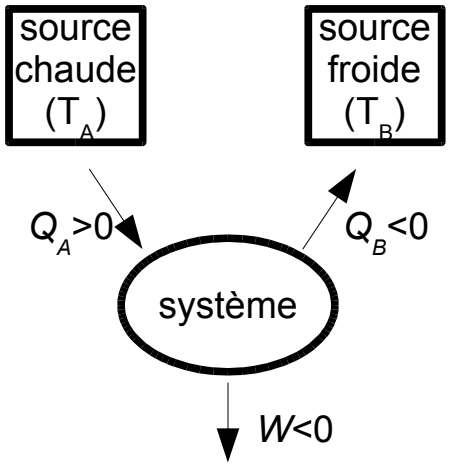
Les machines thermiques permettent de produire :

- du froid (réfrigérateur) , $Q_A < 0$
- du chaud (pompe à chaleur) , $Q_B > 0$
- du travail (moteur) , $W < 0$

Moteur thermique idéal

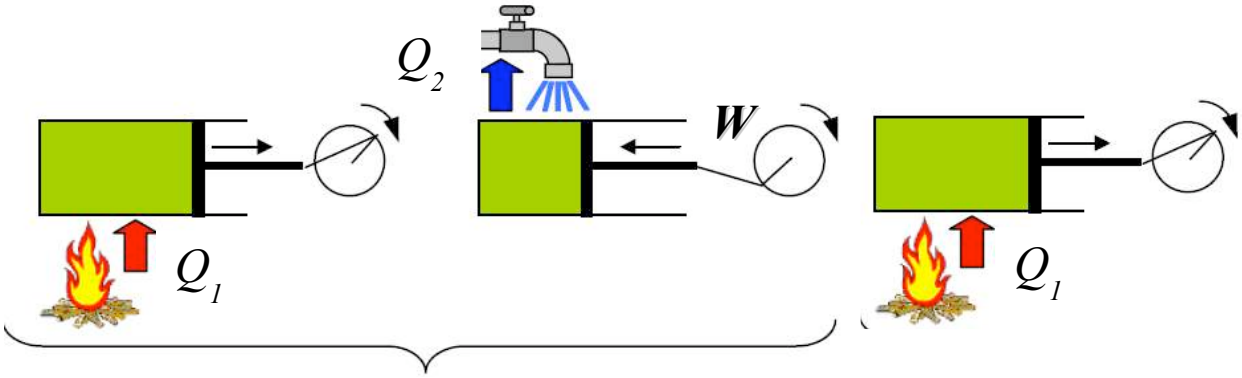
Moteur réversible: toutes les étapes sont réversibles, il n'y a pas de friction et aucune perte de chaleur.

Moteur thermique le plus simple: utilise deux sources de chaleur. Lors d'un cycle le système est mis au contact des deux sources → cycle dithermique.



Moteurs thermiques :

- prennent obligatoirement de la chaleur Q_1 du corps chaud ($Q_1 > 0$)
- pour la convertir en énergie motrice W ($W < 0$)
- perdent de la chaleur Q_2 au profit de la source froide ($Q_2 < 0$)



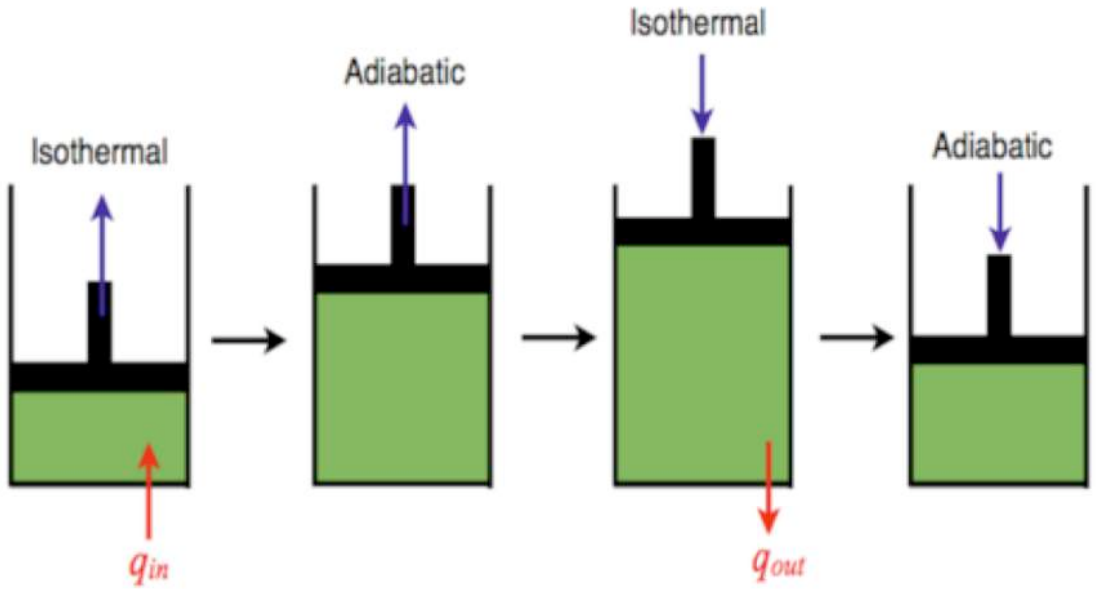
Cycle de Carnot d'un GP

Meilleur cycle moteur réversible ditherme possible!

- évoluant entre deux sources de température T_A et T_B (avec $T_A > T_B$)

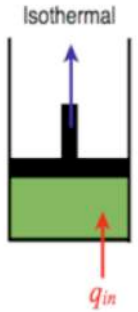
- formé de 4 transformations: 2 transf. isothermes (AB et CD) et de 2 transf. adiabatiques isentropes (BC et DA)

- exemple: piston rempli d'un gaz parfait:

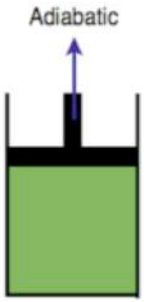


Cycle de Carnot d'un GP

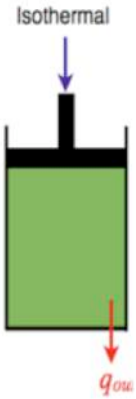
Représentation sur le diagramme de Clapeyron:



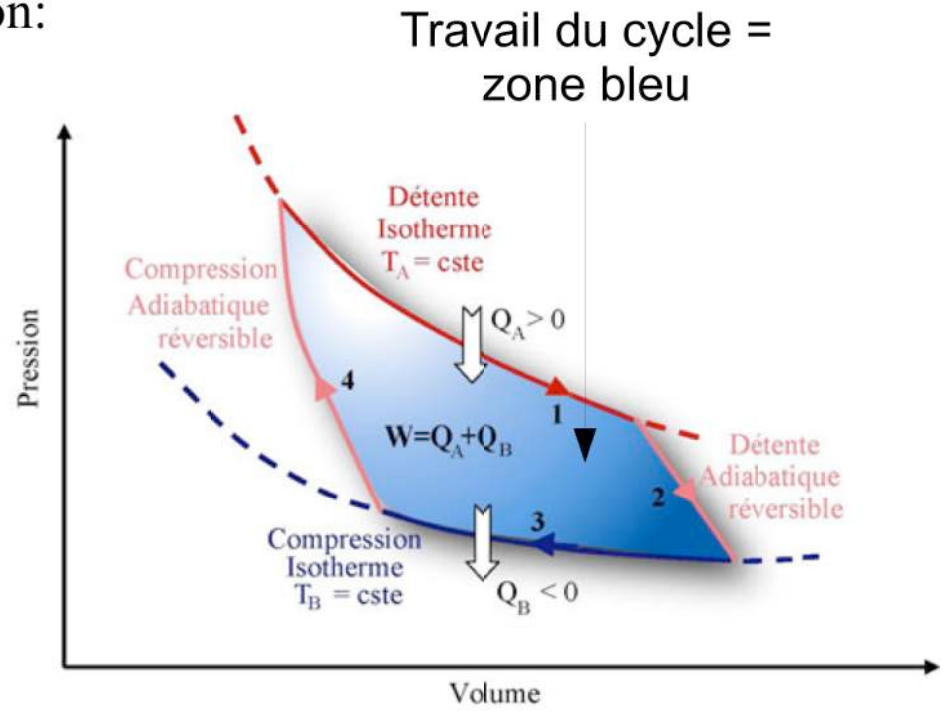
1. **Détente isotherme**: T = cte, V ↗
Piston en contact avec le réservoir (r_A). Transfer de Q_A du réservoir vers le piston. On tire sur le piston doucement pour que T_A reste constante.

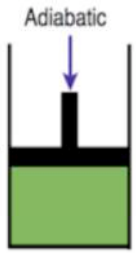


2. **Détente adiabatique:** plus de contact avec (r_A). Expansion sans apport de chaleur externe. $Q = 0$.
Doucement = réversible. T ↘ T_B.
$PV^{\gamma} = cte$



3. **Compression isotherme**: T = cte, V ↘
Piston en contact avec le réservoir (r_B). Transfer de Q_B du piston vers le réservoir. On pousse sur le piston doucement pour que T_B reste constante.

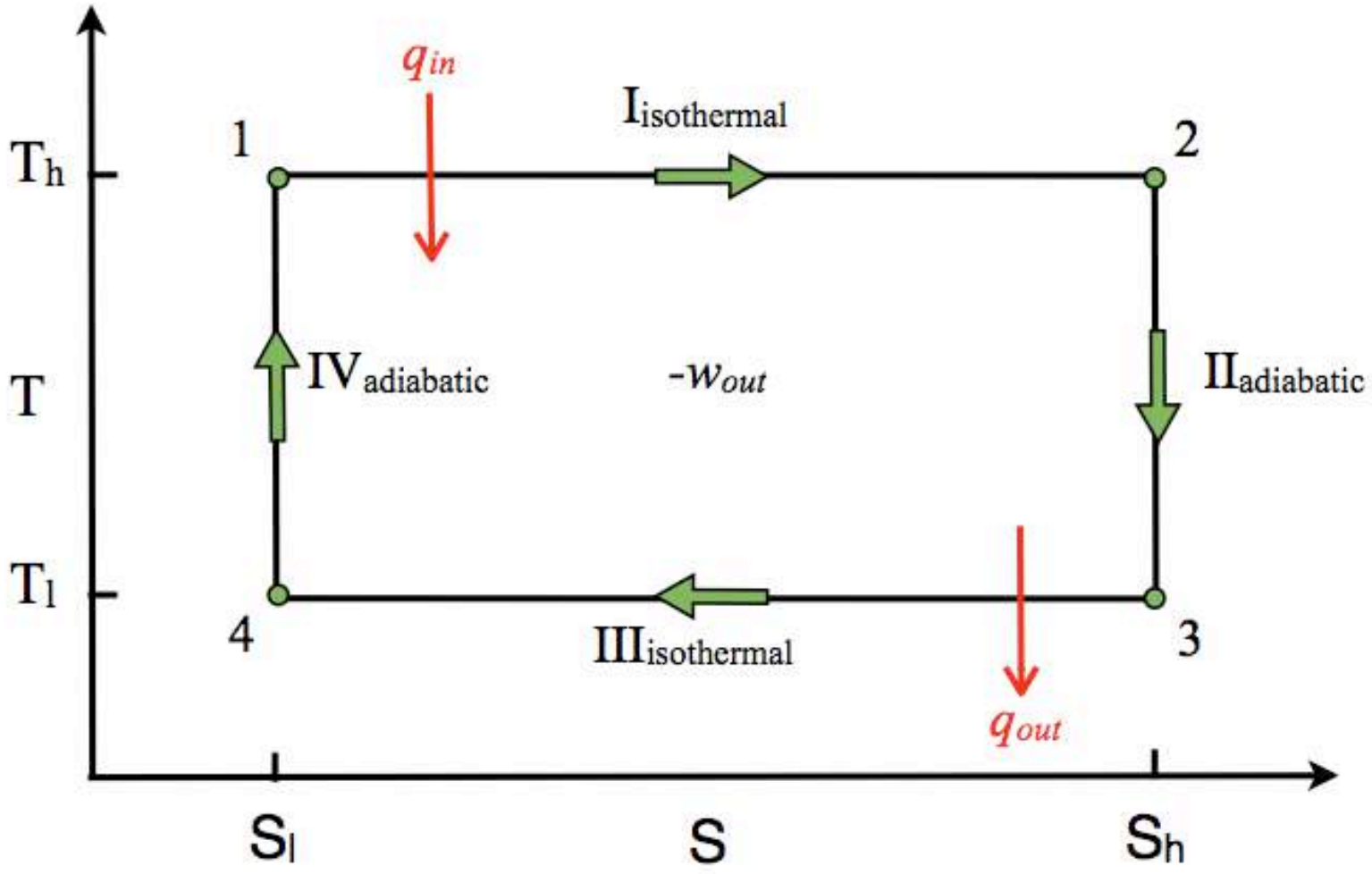




4. **Compression adiabatique:** plus de contact avec (r_B). Compression sans apport de chaleur externe. $Q = 0$.
Doucement = réversible. T ↗ T_A.
$PV^{\gamma} = cte$

Cycle de Carnot d'un GP

- Représentation sur un diagramme (T, S)



Cycle de Carnot d'un GP

D'après le 1er principe: $W + Q_A + Q_B = 0$

D'après le 2nd principe: $\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \leq 0$ (égalité si réversible)

Dans un moteur dithermique réversible, un échange de chaleur Q_A *à* T_A est équivalent Q_B *à* T_B (autant de Q/T émis qu'absorbé) = conservation de l'entropie dans les procédés réversible.

Le rendement énergétique correspondant est défini par:

$$\eta = \frac{travail\ obtenu}{énergie\ dépensée\ pour\ l'obtenir} \qquad \eta = \frac{|W|}{|Q_A|} \leq 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

Le rendement du cycle de Carnot représente le meilleur rendement possible. Aucun moteur ne peut produire plus de travail qu'un moteur réversible dans les mêmes conditions. Mais η=1 est impossible même avec un moteur idéal!!!

Autres types de cycles

Cycles **qui ne sont pas réversibles** (ni réellement dithermes) :

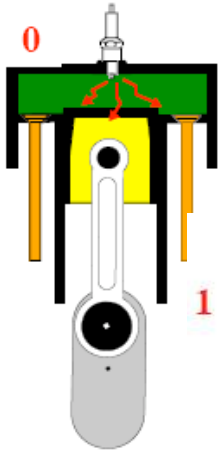
- 2 adiabatiques et 2 isochores : cycle de Beau de Rochas (essence)

- 2 isothermes et 2 isochores : cycle de Stirling (avec de l'hydrogène)

- 2 adiabatiques, 1 isochore, 1 isobare : cycle diesel

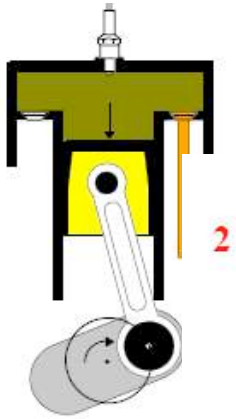
Cycle de Beau de Rochas (essence)

- Cycle de l'air du moteur : 4 temps
- Fluide utilisé : mélange air-essence assimilable à de l'air pur (volume d'essence négligeable)

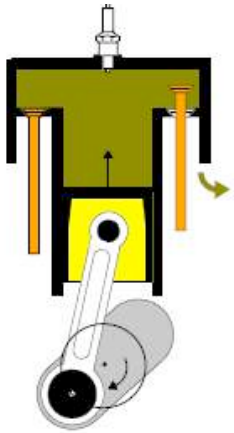


0. Départ du cycle : explosion lorsque le piston est au point mort haut.

(Mélange explosif comprimé à la main ou à l'aide d'un moteur électrique)

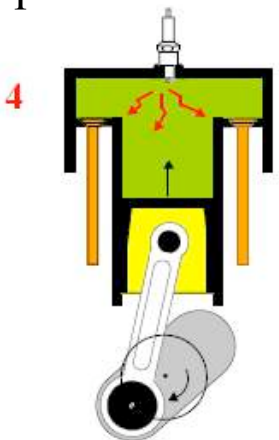


1. Détente des gaz brûlés provoquée par la chaleur de l'explosion (réaction chimique).



2. Échappement des gaz brûlés imposé par l'inertie mécanique.

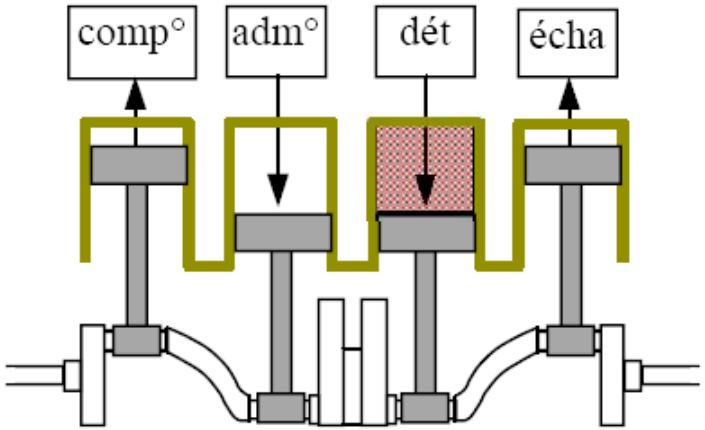
3. Admission du mélange imposée par l'inertie mécanique.

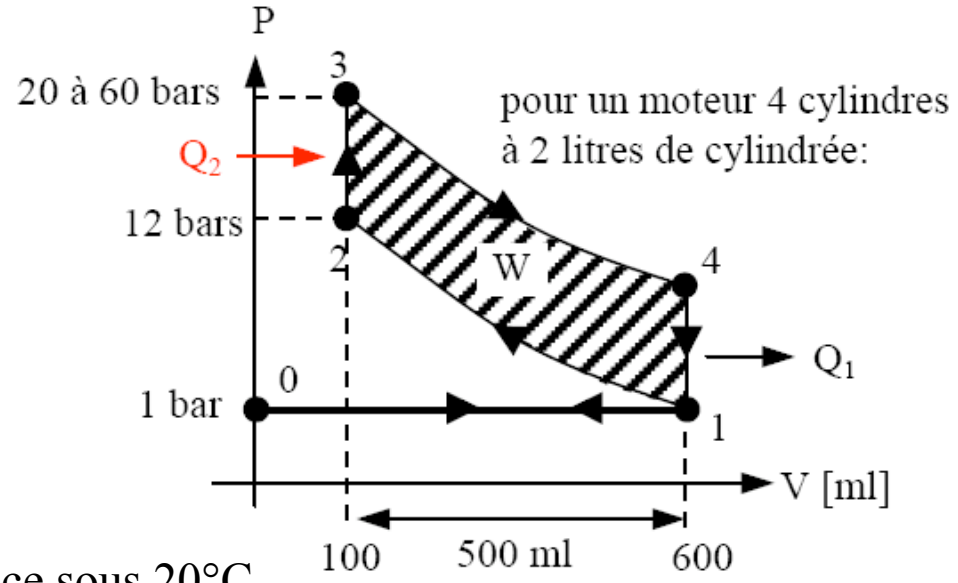


4. Compression du mélange imposée par l'inertie mécanique terminée par l'explosion

Cycle de Beau de Rochas (essence)

Rotation régulière et multiplication du travail avec 3 autres cylindres qui travaillent chacun sur un trajet (temps) différent. C'est la détente d'un piston qui entraîne les 3 autres pistons.





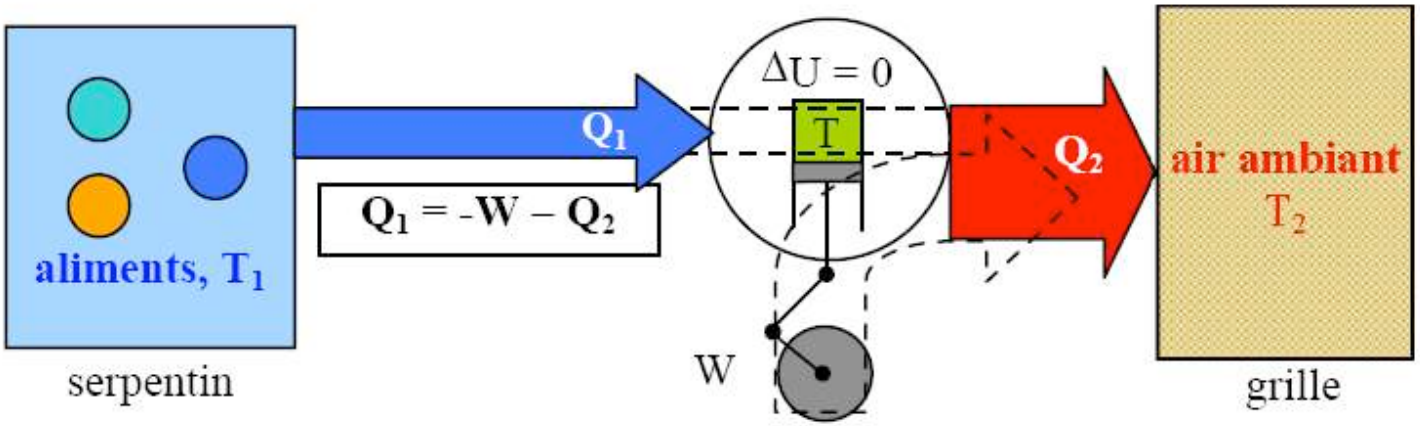
0 → 1 : admission du mélange air – essence sous 20°C
1 → 2 : compression adiabatique (course des pistons très rapide) à 330°C et 12 bars
2 → 3 : explosion très rapide (compression isochore) de 800°C à 4000°C
3 → 4 : détente adiabatique avec production de travail
4 → 1 : baisse de pression lors de l'ouverture de la soupape d'échappement
1 → 0 : échappement

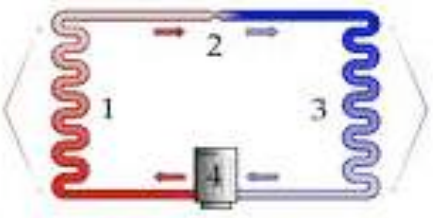
Rendement de ce moteur : $\eta = 1 - \frac{1}{\tau^{\gamma-1}}$

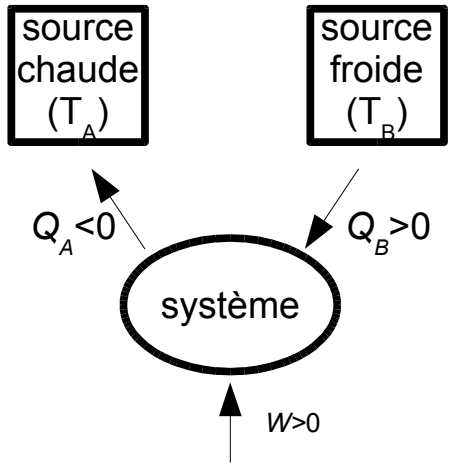
(ici $\tau = 600/100 = 6$)

avec τ le taux de compression volumétrique
et γ coefficient des gaz parfaits

Les machines frigorifiques: réfrigérateurs (ou climatiseurs)







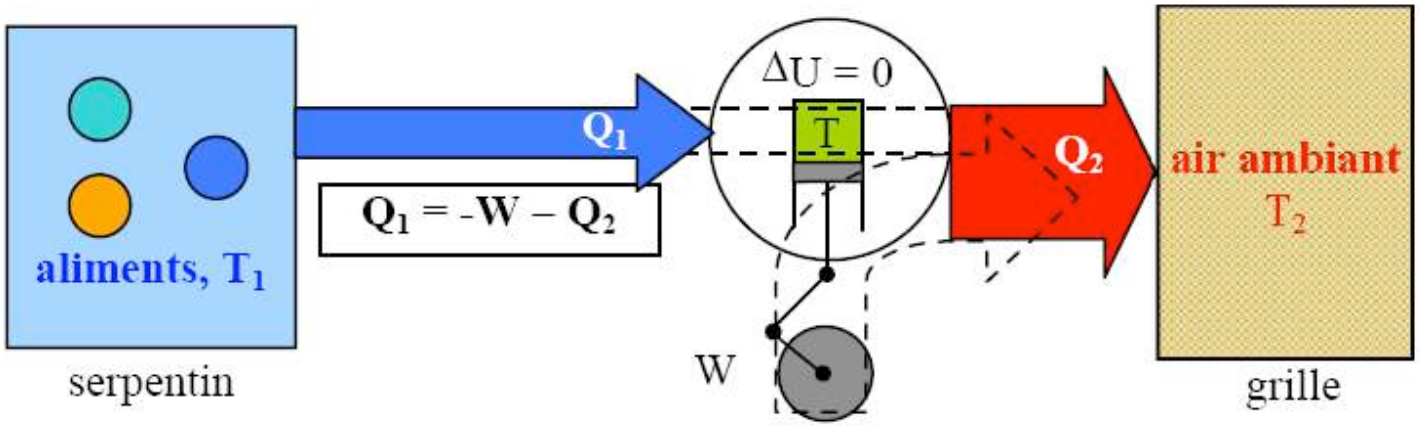
1er Principe sur un cycle quelconque : $W = -Q_1 - Q_2$

2ème Principe et cycle ***réversible*** : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

Coefficient d'éfficacité $\eta = \frac{|Q_1|}{|W|} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

- l'efficacité peut varier de 0 à l'infini (ce n'est pas un rendement)
- le réfrigérateur est d'autant plus efficace que $T_1 \sim T_2$ … ce qui n'est pas l'objectif d'un frigo !
- e = 6,5 pour T_2 = 27°C et T_1 = -13°C

Les machines frigorifiques: réfrigérateurs (ou climatiseurs)



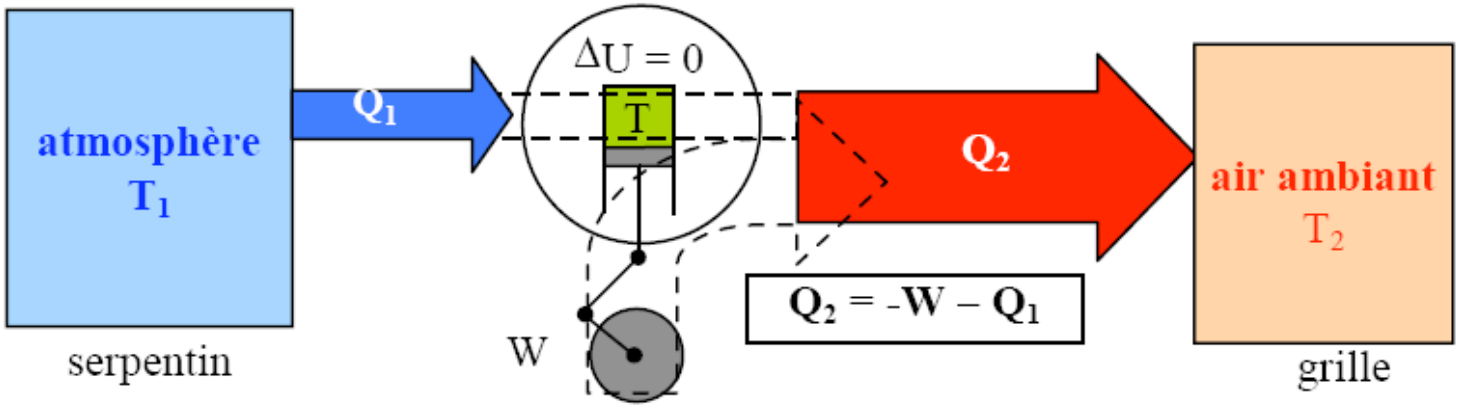
L'absorption du froid est plus importante avec **l'absorption d'une chaleur latente** !

• En pratique on provoque dans le serpentin la vaporisation d'un liquide à température ambiante (température initiale du frigo) par détente forcée.

• Choix du fluide

- une chaleur latente de vaporisation massique la plus élevée ! (CFC, fréon)
- une vaporisation/liquéfaction possible à température ambiante (la transition de phase pour le CO_2 ne s'opère plus au-delà de 31 °C)

Les machines frigorifiques: pompes à chaleur



Coefficient d'éfficacité

$$\eta = \frac{|Q_2|}{|W|} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

• η = 6,5 signifie qu'il est 6,5 fois plus avantageux d'utiliser l'électricité pour alimenter le compresseur de la pompe à chaleur que d'utiliser l'électricité directement pour faire chauffer un radiateur électrique (rendement de 1)

• Une pompe à chaleur a une efficacité d'autant plus élevée que T_2 est proche de T_1 , c'est-à-dire quand elle ne sert à rien…

• La géothermie marche sur le même principe

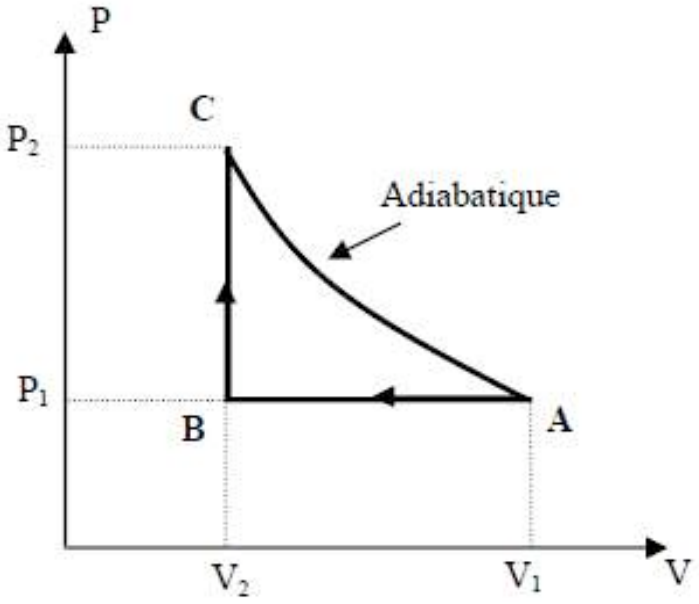
Rendement

	Moteur	Réfrigérateur	Pompe à chaleur
Rendement ou efficacité η	$\frac{\lvert W\rvert}{\lvert Q_A\rvert} \leq 1 - \frac{T_B}{T_A}$	$\frac{\lvert Q_B\rvert}{\lvert W\rvert} \leq \frac{T_B}{T_A - T_B}$	$\frac{\lvert Q_A\rvert}{\lvert W\rvert} \leq \frac{T_A}{T_A - T_B}$

Q_A = source chaude, Q_B = source froide

Exercice: Cycle, machine thermique

On considère un cycle ABCA (figure ci-contre) effectué de façon quasistatique par une mole de gaz parfait de capacités calorifiques C_V et C_P ($\gamma=C_P/C_V$).



1) Calculer le travail reçu W_i et la chaleur reçue Q_i pour chaque transformation. On exprimera les résultats en fonction de γ, P_2, V_1 et $a=V_1/V_2$.

2) En déduire les transformations pour lesquelles le gaz est en contact avec la source froide et la source chaud.

3) Donner alors la température de la source

4) Calculer le rendement du cycle !

$$\eta = \frac{|\sum W_i|}{Q_c}$$

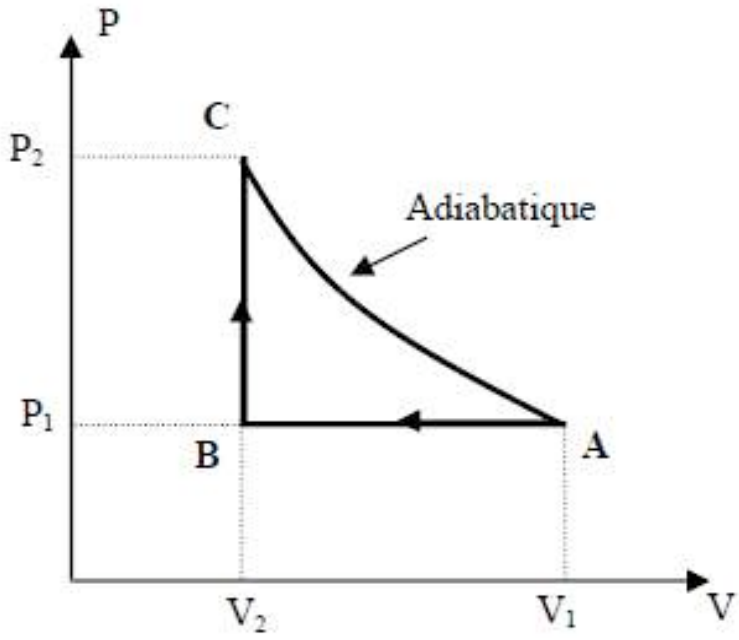
Où Q_c est la chaleur fournie par la source chaude. A.N . avec a=5, γ=1.4

5) Vérifier que : $\eta \le \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right)$

Exercice: Cycle, machine thermique

1°) Dans toutes les transformations quasistatiques en question, on a:

$\delta W = -PdV$ et $\delta Q = nC_V dT + ldV = \frac{R}{\gamma - 1} dT + PdV$



Puisque le gaz est parfait et que n=1 mole.

Transf. AB : $dW_{AB} = -P_1 dV$

$$\Rightarrow W_{AB} = -P_1 \left(V_2 - V_1\right) = P_1 V_1 \left(1 - 1/a\right)$$

$$dQ_{AB} = \frac{R}{\gamma - 1} dT + P_1 dV$$

$$\Rightarrow Q_{AB} = \frac{R}{\gamma - 1}\left(T_B - T_A\right) + P_1\left(V_2 - V_1\right) = \frac{P_1\left(V_2 - V_1\right)}{\gamma - 1} + P_1\left(V_2 - V_1\right)$$

$$Q_{AB} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1 V_1 \left(1/a - 1\right)$$

Exercice: Cycle, machine thermique

Transf. BC :

$$dW_{BC} = -PdV = 0 \Rightarrow W_{BC} = 0$$

$$dQ_{BC} = \frac{R}{\gamma - 1} dT + PdV$$

$$\Rightarrow Q_{BC} = \frac{R}{\gamma - 1}\left(T_C - T_B\right) = \frac{V_2\left(P_2 - P_1\right)}{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_2\left(P_2/P_1 - 1\right)}{\gamma - 1}$$

Pour calculer P_2/P_1, utilisons le fait que CA est une adiabatique :

D'où : $Q_{BC} = \frac{P_1 V_2\left(a^\gamma - 1\right)}{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1}\frac{a^\gamma - 1}{a}$

Exercice: Cycle, machine thermique

Transf. CA : Adiabatique

$$Q_{CA} = 0$$

$$dW_{CA} = -PdV$$

Pour calculer le travail, utilisons la variation d'énergie au cours de l'adiabatique :

$$\Delta U_{CA} = W_{CA} \text{ et } \Delta U_{CA} = C_v\left(T_A - T_C\right) = \frac{RT_A}{\gamma - 1}\left(1 - \frac{T_C}{T_A}\right)$$

Le calcul de T_C/T_A s'obtient également en utilisant l'adiabatique:

$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \Rightarrow T_AV_1^{\gamma-1} = T_CV_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_C/T_A = a^{\gamma-1}$$

D'où :

$$W_{CA} = \frac{P_1V_1}{\gamma - 1}\left(1 - a^{\gamma-1}\right)$$

Exercice: Cycle, machine thermique

2°) et 3°) Comme a>1, on en déduit $Q_{AB}<0$ transformation pendant laquelle le gaz se refroidit à pression constante donc il se contracte; ainsi que $Q_{AB}>0$, le gaz se réchauffe à volume constant donc sa pression augmente. Le gaz est donc en contact avec la source froide durant AB et la source chaude durant BC. La température de la source froide est celle d'équilibre à la fin de la transformation AB, c'est-à-dire T_B, de même celle de la source chaude est T_C.

4°) Cette machine fournit du travail, le rendement est : $\eta = \frac{-W_{cycle}}{Q_{BC}}$. En appliquant le premier principe sur un cycle, on trouve :

$$\Delta U_{cycle} = 0 = W_{cycle} + Q_{AB} + Q_{BC}$$

Donc $\eta = 1 + \frac{Q_{AB}}{Q_{BC}} = 1 - \gamma \frac{a-1}{a^{\gamma}-1}$ A.N. H = 0.34

5°) $\left(1 - \frac{T_f}{T_C}\right) = 1 - \frac{T_B}{T_C} = 1 - \frac{P_1 V_2}{P_2 V_2} = 1 - \frac{P_1}{P_2} = 1 - a^{-\gamma} = 0.89$ $\eta \leq \left(1 - \frac{T_f}{T_C}\right)$ conséquence de l'inégalité de Clausius