

## T.IV - UTILISATIONS DES GAZ PARFAITS

### 1. Notion de réversibilité

• On appelle “transformation réversible” un changement d’état thermodynamique pendant lequel le système reste en quasi-équilibre. Les conditions sont alors quasi-identiques à celles de la transformation inverse.

Les transformations avec frottements, hystérésis, etc... sont irréversibles.

☞ remarque : un changement d’état n’est produit qu’en créant un déséquilibre (la transformation réversible n’est qu’une limite théorique) ; en pratique on considère des transformations “quasi réversibles” (proches de la limite).

☞ remarque : il est nécessaire, mais non suffisant qu’une transformation soit “quasi statique” pour être quasi réversible : une lente fuite d’une bouteille de gaz est irréversible (le gaz ne peut pas ainsi rentrer dans la bouteille !).

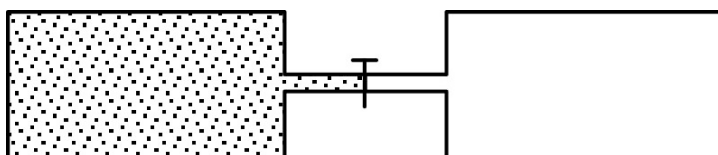
### 2. Détentes irréversibles et lois de Joule

#### 2.1. Loi de Joule/Gay-Lussac

• La première loi de Joule pour les gaz (Joule/Gay-Lussac) exprime que l’énergie interne ne dépend que de la température :  $U(T, V) = U(T)$ .

En particulier, pour un gaz parfait :  $U = \frac{nRT}{\gamma - 1}$ .

• Cette loi peut être testée avec un assemblage de deux récipients à parois rigides et adiabatiques, reliés par un tube muni d'un robinet.



Initialement : le robinet est fermé, le premier récipient est rempli d'un gaz à la température  $T$ , le second récipient est vide.

On ouvre alors le robinet : le gaz se répartit dans le volume total disponible et, après une très courte durée nécessaire pour équilibrer la pression, on mesure la variation de température  $\Delta T$  du gaz.

• Mécaniquement :  $\Delta E_m = 0$  et  $W_{\text{enc}} = - \int p_{\text{fre}} dV = 0$  ( $p_{\text{fre}} = 0$  là où le volume varie) ; d'après l'isolation thermique :  $Q = 0$  ; donc  $\Delta U = 0$ .

Or, pour un gaz parfait, on mesure  $\Delta T = 0$  :  $U(T, V_2) = U(T, V_1)$  ; donc  $U$  ne dépend pas de  $V$ .

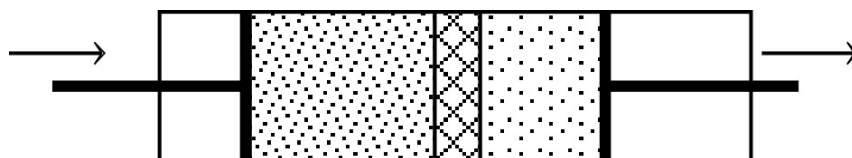
♦ remarque : l'expérience est délicate car il faut s'assurer que les transferts d'énergie avec les récipients sont négligeables.

## 2.2. Loi de Joule/Thomson (ou Joule/Kelvin)

• La deuxième loi de Joule pour les gaz (Joule/Thomson) exprime que l'enthalpie ne dépend que de la température :  $H(T, p) = H(T)$ .

En particulier, pour un gaz parfait :  $H = U + pV = \frac{\gamma nRT}{\gamma - 1}$ .

• Cette loi peut être testée avec un assemblage de deux récipients à parois rigides et adiabatiques, reliés par une paroi poreuse. Les volumes sont réglables par des pistons adiabatiques.



Le récipient de gauche est rempli de gaz à température  $T_1$  et son piston est manipulé de façon à imposer une pression  $p_1$  constante ; le second récipient est de même à une pression  $p_2 < p_1$  constante.

On laisse s'établir un régime permanent d'écoulement, assez lent pour pouvoir négliger l'énergie cinétique macroscopique en comparaison de l'énergie interne (soit  $\Delta E_m \approx 0$ ), puis on mesure la variation de température  $\Delta T$  du gaz.

• Mécaniquement :  $W_{\text{enc}} = - \int p_1 dV_1 - \int p_2 dV_2 = - p_1 \Delta V_1 - p_2 \Delta V_2$  ; d'après l'isolation thermique :  $Q = 0$  ; donc  $\Delta H = \Delta(U_1 + p_1 V_1) + \Delta(U_2 + p_2 V_2) = 0$ .

Or, pour un gaz parfait, on mesure  $\Delta T = 0$  :  $H(T, p_2) = H(T, p_1)$  ; donc  $H$  ne dépend pas de  $p$ .

♦ remarque : pour un gaz parfait, il n'y a pas de "frottement" dans la paroi poreuse ; le fait que les trous soient petits et que la probabilité de passage des molécules soit faible suffit à "freiner" cette traversée.

♦ remarque : si l'écoulement est tel que la variation d'énergie mécanique n'est pas négligeable, on obtient  $\Delta E_m + \Delta H = 0$  et la température varie.

### 3. Compressions/détentes quasi-réversibles

#### 3.1. Compression isotherme quasi-réversible

• Soit un gaz maintenu à température constante par un thermostat ; on considère une compression isotherme quasi-réversible : assez lente pour maintenir la température ( $p$  s'équilibre vite, mais  $T$  s'équilibre lentement).

La loi caractéristique est :  $pV = p_1 V_1$  (quantité constante à  $T$  constante).

• Le travail fourni au système est :

$$W = \int \delta W = - \int p dV = -nRT \int \frac{dV}{V} = nRT \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right) ;$$

c'est un travail moteur pour une compression, résistant pour une détente.

♦ remarque : on peut aussi écrire :  $W = - \int p dV = nRT \int \frac{dp}{p} = nRT \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$ ,

ce qui est cohérent avec le calcul précédent puisque  $p_2 V_2 = p_1 V_1$ .

- La chaleur fournie au système (par le thermostat) lors de la transformation découle de la première loi de Joule :  $\Delta U = W + Q = 0$  à température constante, c'est-à-dire :  $Q = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ . Le système cède de la chaleur pour une compression au sens strict, il reçoit de la chaleur pour une détente.

### 3.2. Compression adiabatique quasi-réversible

- Soit un gaz isolé thermiquement ; on considère une compression adiabatique quasi-réversible : assez lente pour permettre à la pression de s'équilibrer (ici la contrainte est nettement moins importante que pour le cas isotherme).

La loi caractéristique d'une telle transformation peut se déduire de :  $\delta Q = 0$ , qui peut s'écrire :  $dU = \delta W$ , c'est-à-dire :  $C_v dT = -p dV$ .

La loi des gaz parfaits  $pV = nRT$  impose de plus :  $\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$ . En éliminant  $dT$  et avec :  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  on obtient :  $\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$  dont l'intégration donne la loi d'évolution :  $pV^\gamma = p_1V_1^\gamma$  (loi de Laplace).

- D'après la loi des gaz parfaits, la loi de Laplace (entre  $p$  et  $V$ ) impose aussi des relations équivalentes entre  $p$  et  $T$ , ou entre  $V$  et  $T$ .

Pour de l'air ( $\gamma = 1,4$ ) comprimé d'un rapport 7 dans une pompe de bicyclette, avec  $T_1 = 293 \text{ K}$  ( $20^\circ\text{C}$ ), on obtient :  $T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 638 \text{ K}$  ( $365^\circ\text{C}$ ).

- Le travail fourni au système lors de la transformation peut s'écrire :

$$W = \int \delta W = - \int p dV = -p_1 V_1^\gamma \int \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1) ;$$

mais  $Q = 0$  donne directement :  $W = \Delta U = C_v \Delta T$ .

C'est un travail moteur pour une compression (d'où un échauffement) et un travail résistant pour une détente (d'où un refroidissement).

♦ remarque : ce raisonnement se généralise au cas “polytropique” correspondant à  $\delta Q = \lambda \delta W$ .

#### 4. Calorimétrie et propriétés thermoélastiques

• Les coefficients calorimétriques ne sont pas indépendants des propriétés thermoélastiques. Considérons par exemple les coefficients de compressibilité isotherme :  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left[ \frac{\partial V}{\partial p} \right]_T$ , et adiabatique :  $\chi_Q = -\frac{1}{V} \left[ \frac{\partial V}{\partial p} \right]_{\{\delta Q=0\}}$ .

Dans un diagramme de Clapeyron (en un point commun aux deux courbes) :

♦ la pente de l'isotherme  $p(V) = \frac{nRT}{V}$  est :  $\left[ \frac{\partial p}{\partial V} \right]_T = -\frac{nRT}{V^2} = -\frac{p}{V}$  ;

♦ la pente de l'adiabatique  $p(V) = p_1 \cdot \left( \frac{V_1}{V} \right)^\gamma$  est :  $\left[ \frac{\partial p}{\partial V} \right]_{\{\delta Q=0\}} = -\gamma \frac{p}{V}$ .

Par comparaison :  $\frac{\chi_T}{\chi_Q} = \gamma$  (relation de Reech).

• D'autres grandeurs usuelles dépendent du coefficient  $\gamma$ , par exemple la vitesse de propagation du son dans les gaz :  $v = \sqrt{\frac{\gamma p}{\mu}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$  où  $\mu$  est la masse volumique et  $M$  la masse molaire.

 *exercices n° I, II, III, IV, V et VI.*

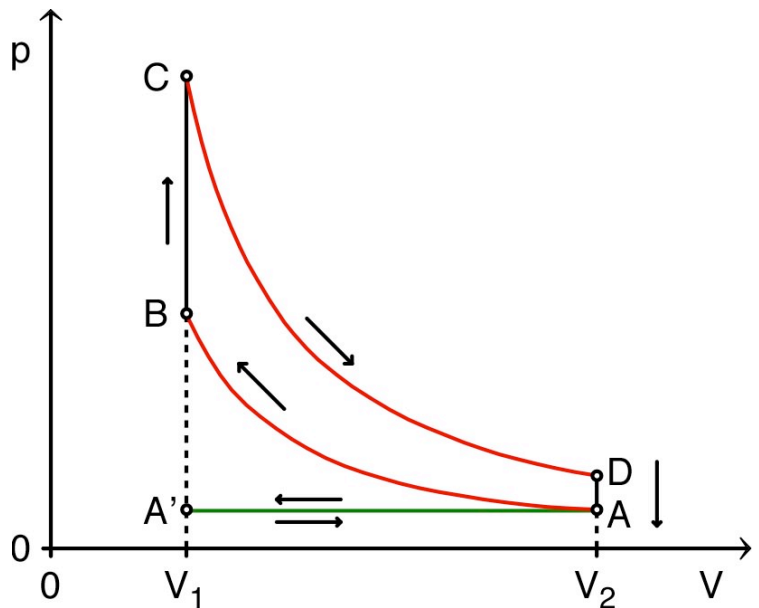
#### 5. Cycle moteur et cycle de Carnot

##### 5.1. Notion de cycle moteur

• Une transformation thermodynamique peut “changer” de la chaleur en travail (par exemple la dilatation causée par chauffage...) ; mais pour effectuer ceci en grande quantité, la seule méthode efficace est utiliser une suite de transformations “cyclique” (dont l'état final est identique à l'état initial).

On s'intéresse au cycle moteur ci-contre, qui décrit le fonctionnement d'un moteur à explosion à quatre temps.

Le premier temps (admission) correspond à l'entrée du gaz ( $A'A$ ) ; cette étape ne participe que de façon négligeable aux transferts thermiques ; elle ne participe pas au travail car elle est compensée par le dernier temps.



Le deuxième temps (compression) correspond en première approximation à une compression adiabatique quasi-statique ( $AB$ ) ; cette étape est assez lente pour que la pression s'équilibre mais trop rapide pour qu'un transfert de chaleur puisse avoir lieu.

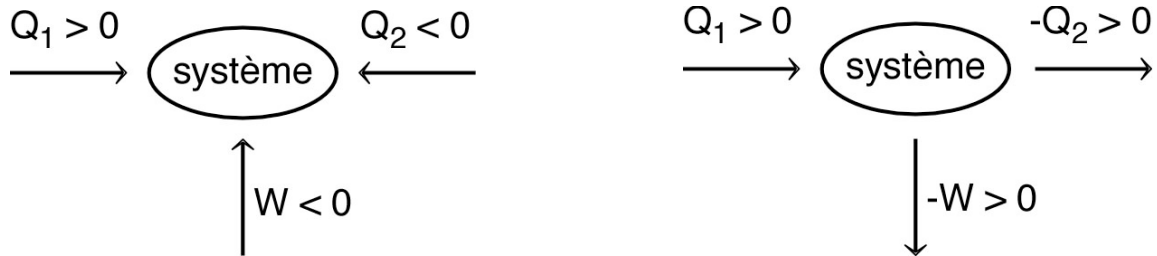
Entre le deuxième et le troisième temps, "l'explosion" correspond en première approximation à une augmentation de pression "isochore" ( $BC$ , à volume constant) ; le gaz est renouvelé à chaque cycle, mais cela est équivalent à ce qu'on pourrait obtenir en conservant le même gaz et en lui transférant à chaque cycle, depuis l'extérieur, l'équivalent en chaleur de l'énergie dégagée par la combustion.

Le troisième temps (détente) correspond en première approximation à une détente adiabatique quasi-statique ( $CD$ ).

Le quatrième temps (échappement) peut être en première approximation décomposé en deux étapes : une diminution de pression isochore ( $DA$ ) suivie d'une éjection du gaz à pression constante ( $AA'$ ) ; le gaz est renouvelé à chaque cycle, mais cela est équivalent à ce qu'on pourrait obtenir en conservant le même gaz et en lui prenant à chaque cycle, depuis l'extérieur, l'équivalent en chaleur de l'énergie emportée par le gaz qui s'échappe.

Par compensation de ( $A'A$ ) et ( $AA'$ ), le cycle équivaut à ( $ABCD$ ).

♦ remarque : le graphique d'un cycle moteur ( $-W > 0$ ) est parcouru dans le sens "horaire".



• La chaleur "reçue" lors de l'explosion s'écrit :  $Q_1 = \int_B^C C_v dT \approx C_v \cdot (T_C - T_B)$  si on néglige les variations de  $C_v$ . De même, la chaleur "cédée" lors de l'échappement peut s'écrire :  $-Q_2 = - \int_D^A C_v dT \approx C_v \cdot (T_D - T_A)$  (cette chaleur peut être considérée comme "perdue").

Lors d'un cycle, le travail  $-W$  fourni par le moteur doit vérifier la relation :  $\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$  ; le rendement (thermodynamique) du moteur est donc :  $\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$ .

Compte tenu de la loi de Laplace pour les adiabatiques quasi réversibles :  $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma} = \frac{T_D}{T_C} = \frac{T_A}{T_B} = \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$  ; par suite :  $\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$ .

Dans les moteurs usuels :  $\frac{V_2}{V_1} \approx 9$  et  $\gamma \approx 1,4$  ; par suite :  $\eta \approx 58\%$  (le cycle réel correspond à  $\eta \approx 35\%$ ).

♦ remarque : on constate que le rendement augmente en fonction du taux de compression imposé par  $\frac{V_2}{V_1}$  ; ceci conduit les motoristes à augmenter la résistance des carburants à la compression (indice d'octane) pour pouvoir augmenter  $\frac{V_2}{V_1}$  et améliorer le rendement.

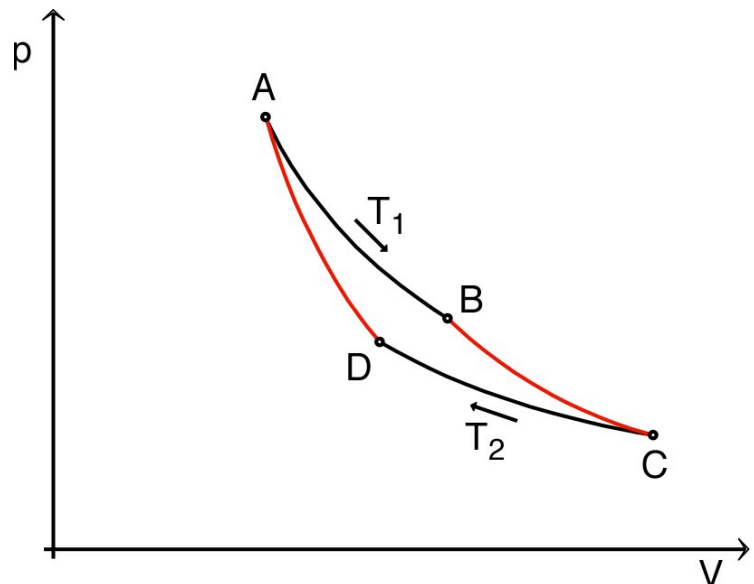
♦ remarque : le second principe de la thermodynamique montre qu'il est possible de réduire la perte de chaleur correspondant à  $Q_2$ , mais pas de l'éliminer : le cycle "idéal" correspond au "cycle de Carnot".

## 5.2. Cas "idéal" du cycle de Carnot-Clausius

• On dit qu'un système à fonctionnement cyclique effectue un "cycle de Carnot" lorsqu'il n'échange de la chaleur qu'avec deux sources et de façon réversible. Cela correspond au rendement maximum.

Par exemple, on obtient un cycle de Carnot pour un gaz parfait par raccordement de deux isothermes et de deux adiabatiques.

☞ remarque : dans un diagramme de Clapeyron, l'allure du cycle est très "aplatie" ; pour améliorer la lisibilité, on exagère souvent  $\gamma$  (ici  $\gamma = \frac{5}{3}$ , maximum possible).



Les quantités de chaleur reçues lors des transformations isothermes (AB) et (CD) sont :  $Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) > 0$  et  $Q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{p_C}{p_D}\right) < 0$ .

Mais compte tenu de la loi de Laplace pour les adiabatiques (DA) et (BC) :

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \frac{p_D}{p_A} = \frac{p_C}{p_B} ; \text{ donc : } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ (relation de Carnot-Clausius).}$$

Le rendement est donc :  $\eta = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ .

📖 exercices n° VII, VIII et IX.